

کاربرد نانو ذرات اکسید آهن و هیدروکسی آپاتیت در حذف رنگزای ریمازول بلک B از آب

شهریار مهدوی، ثمین فرجی، محبوبه ضرابی، فیروزه نوروزی گلدره

مقاله پژوهشی

JSCW-2506-1244

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴-۰۳-۱۸

تاریخ اصلاح: ۱۴۰۴-۰۵-۰۴

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴-۰۵-۰۵

خواهشمند است این مقاله به صورت زیر در مراجع قید شود:

ش. مهدوی، ث. فرجی، م. ضرابی، ف. نوروزی گلدره، " کاربرد نانو ذرات اکسید آهن و هیدروکسی آپاتیت در حذف رنگزای ریمازول بلک B از آب"، نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ JSCW-2507-1251، 1404. این فایل PDF مقاله ویرایش نشده است که برای چاپ پذیرفته شده است. ماکت مقاله توسط دفتر نشریه مطالعات در دنیای رنگ تهیه شده و قبل از چاپ ویرایش نهایی به نویسندگان مقاله ارسال می شود.

کاربرد نانو ذرات اکسید آهن و هیدروکسی آپاتیت در حذف رنگزای ریمازول بلک B از آب

شهریار مهدوی^{۱*}، ثمین فرجی^۲، محبوبه ضرابی^۳، فیروزه نوروزی گلدره^۴

۱- دانشیار، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران، کدپستی: ۸۴۶۲۱-۶۵۷۴۱

۲- کارشناسی ارشد، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران، کدپستی: ۸۴۶۲۱-۶۵۷۴۱

۳- استادیار، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران، کدپستی: ۸۴۶۲۱-۶۵۷۴۱

۴- دانشجوی پسا دکتري، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران، کدپستی: ۸۴۶۲۱-۶۵۷۴۱

* sh.mahdavi@malayeru.ac.ir

چکیده:

در این پژوهش، کارایی نانو ذرات اکسید آهن و نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت در حذف رنگزای صنعتی ریمازول بلک B از محلول‌های آبی با استفاده از فرآیند جذب سطحی بررسی شد. آزمایش‌ها تحت شرایط مختلفی شامل pH، دما، زمان تماس و مقدار جاذب انجام گرفت. نانو ذره اکسید آهن در pH برابر ۳، دمای ۳۵°C و زمان تماس ۱۸۰ min، راندمان جذب ۷۸/۵ درصد داشت. در حالی که نانو هیدروکسی آپاتیت در شرایط مشابه با دمای ۱۵°C و زمان تماس ۲۰ min، راندمان ۵۳/۷۵ درصد را نشان داد. مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم و مدل فروندلیچ برای هر دو جاذب برازش مناسبی داشتند که به ترتیب بیانگر جذب شیمیایی و ناهمگن بودن سطوح جذب است. مطالعات ترمودینامیکی نیز نشان داد فرآیند جذب برای هر دو جاذب خودبه‌خودی است، اما به ترتیب در اکسید آهن گرماگیر و در هیدروکسی آپاتیت گرمازا است. ظرفیت جذب این نانو ذرات به ترتیب ۲۲،۴۶ و ۲۵،۳۶ mg/g تعیین شد. این مطالعه نه تنها اثربخشی این نانو جاذب‌ها را در حذف رنگزا به خوبی نشان داد، بلکه با تحلیل جامع رفتار ترمودینامیکی و مقایسه عملکرد آن‌ها، بینش‌های جدیدی را برای طراحی سیستم‌های تصفیه بهینه و پایدار فراهم کرد. به‌طور کلی، هر جاذب با توجه به شرایط عملیاتی، مزایای خاص خود را دارد و می‌تواند به عنوان گزینه‌ای مؤثر برای حذف رنگزاهای آنیونی از پساب‌های صنعتی مورد استفاده قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: جذب سطحی، رنگزا ریمازول بلک B، نانو ذرات اکسید آهن، نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت.

Application of Iron Oxide and Hydroxyapatite Nanoparticles in Remazol of Black B Dye from Water

Shahriar Mahdavi^{1*}, Samin Faraji¹, Mahboubeh Zarabi³, Firouzeh Norouzi Galdareh⁴

Department of Soil Science and Engineering, Faculty of Agriculture, Malayer University, P. O. Code: 65741-84621, Malayer, Iran.

* sh.mahdavi@malayeru.ac.ir

Abstract

This study investigated the efficiency of iron oxide and hydroxyapatite nanoparticles in removing the industrial dye Remazol Black B from aqueous solutions via adsorption. Experiments were conducted under varying conditions of pH, temperature, contact time, and adsorbent dosage. Iron oxide nanoparticles achieved 78.50% removal efficiency at pH 3, 35 °C, and 180 minutes, while nano-hydroxyapatite showed 53.75% efficiency at 15 °C and 20 minutes. The adsorption process for both followed the pseudo-second-order kinetic model and Freundlich isotherm, indicating chemical adsorption and heterogeneous surface interaction. Thermodynamic analysis revealed spontaneous adsorption in both cases: endothermic for iron oxide and exothermic for hydroxyapatite. The adsorption capacities were 22.46 and 25.36 mg/g, respectively. These results confirmed the potential of these nano-adsorbents for dye removal and provided insights into their thermodynamic behavior and relative performance. Each adsorbent, depending on operational conditions, offers specific advantages and can serve as an effective material for removing anionic dyes from industrial wastewater, supporting the development of sustainable and efficient treatment systems.

Keywords: Adsorption, Remazol Black B dye, Iron oxide nanoparticles, Hydroxyapatite nanoparticles.

۱- مقدمه

صنعتی شدن و شهرنشینی سریع، باعث افزایش مصرف آب و کاهش کیفیت منابع آبی شده است. تخلیه مستقیم پساب صنعتی، به ویژه پساب صنایع نساجی، به منابع آب سطحی در کشورهای در حال توسعه، یکی از چالش‌های مهم زیست‌محیطی به شمار می‌رود، چرا که رنگزاهای موجود در این پساب‌ها، حتی در مقادیر بسیار کم، قادرند سلامت انسان و تعادل اکوسیستم‌های آبی را به طور جدی به خطر اندازند (۱-۳).

وجود رنگزاهای در منابع آب، از جمله آب شرب، می‌تواند موجب عوارضی مانند تحریکات پوستی، اختلال در عملکرد کلیه‌ها، کبد، دستگاه تناسلی، مغز و سیستم عصبی مرکزی شود (۴). از این رو، تصفیه این آب‌ها پیش از ورود به محیط‌زیست، از طریق فرآیندهای مؤثر تصفیه ضروری است. رنگزا ریمازول بلک B (RB-B) یکی از پرمصرف‌ترین رنگزاهای در صنایع نساجی، با فرمول شیمیایی $C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$ و وزن مولکولی ۹۹۱٫۸۲ g/mol است. این رنگزاهای به دلیل پایداری بالا، سهولت استفاده و مصرف پایین انرژی، به طور گسترده در صنایع نساجی و چرم‌سازی کاربرد دارد. به طوری که تقریباً ۴۵ درصد از کل رنگزاهای تولیدی در صنعت نساجی متعلق به این دسته از رنگزاهای هستند. به دلیل حلالیت بالای این رنگزا در مقایسه با سایر رنگزاهای غلظت آن در پساب‌های نساجی معمولاً بیشتر است و به آسانی با فرایندهای متعارف تصفیه قابل حذف نمی‌باشد (۵). روش‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی متعددی برای حذف رنگزاهای از پساب‌ها وجود دارد، اما سمیت بالا و تجزیه‌ناپذیری زیستی برخی رنگزاهای موجب کاهش کارایی این روش‌ها، به ویژه در پساب‌های صنعتی شده است. مشکلاتی مانند هزینه‌های بالا، راندمان پایین و تولید لجن نیز کارایی آن‌ها را محدود می‌کند (۷،۶). در این میان، جذب سطحی به عنوان روشی ساده، ارزان، با راندمان بالا و قابلیت احیای جاذب‌ها، یکی از گزینه‌های پرکاربرد برای حذف آلاینده‌هایی نظیر فلزات سنگین و رنگزاهای محسوب می‌شود (۸، ۹).

در سال‌های اخیر، نانو جاذب‌ها به دلیل سطح ویژه بالا و تعداد زیاد سایت‌های فعال، عملکرد بسیار خوبی در حذف آلاینده‌ها از خود نشان داده‌اند (۱۰، ۱۱). از جمله این نانو جاذب‌ها، نانو ذرات اکسید آهن است که به دلیل ساختار پایدار و توانایی جذب نور و خاصیت مغناطیسی در کاربردهای زیست‌محیطی نظیر حذف فلزات سنگین و رنگزاهای مؤثر شناخته شده است (۱۲، ۱۳). همچنین نانو هیدروکسی آپاتیت با ویژگی‌هایی نظیر زیست‌سازگاری، پایداری شیمیایی و ظرفیت جذب بالا، در تصفیه آب و خاک کاربرد فزاینده‌ای یافته است (۱۴). مطالعه‌ای نشان داد با افزایش مقدار این نانو جاذب، میزان جذب رنگزا راکتیو زرد ۸۴ افزایش یافته، اما در pH کمتر از ۳ و بیشتر از ۷ جذب کاهش می‌یابد (۱۵). در مطالعه‌ای دیگر، نانوذرات مگنتیت برای جذب رنگزاهای متیلن بلو^۳ و کنگو رد^۴ مورد بررسی قرار گرفتند و ظرفیت جذب به ترتیب ۱۷۲/۴ mg/g و ۴۰، ۷۰ گزارش شد (۱۶). بر خلاف مطالعات پیشین که اغلب بر روی یک نوع جاذب یا شرایط محدود متمرکز بوده‌اند، تازگی این پژوهش در بررسی جامع دو نانو جاذب با خصوصیات فیزیکی- شیمیایی متفاوت (اکسید آهن و هیدروکسی آپاتیت) برای حذف رنگزای صنعتی ریمازول بلک B تحت شرایط آزمایشگاهی (شامل اثر pH، دما، زمان تماس و دوز جاذب) است. در این تحقیق، علاوه بر بهینه‌سازی عملکرد هر جاذب، به درک بهتر مکانیزم‌های جذب و رفتار ترمودینامیکی متفاوت آنها پرداخته شده تا بتوان راهکارهای مؤثرتر و پایدارتر برای تصفیه پساب آلوده به مواد رنگزا طراحی کرد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و دستگاه‌ها مورد استفاده

رنگزا ریمازول بلک B از شرکت Sang Choo (کره جنوبی) تهیه گردید. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی رنگ در جدول ۱ آورده شده است (۱۷). جاذب‌ها شامل نانو ذرات اکسید آهن (Fe_3O_4) و هیدروکسی آپاتیت که به ترتیب از شرکت Nubond (چین) و شرکت دانش بنیان نانو ساختار آویژه (ایران) با درجه خلوص ۹۹٫۹ درصد تهیه شدند. در این مطالعه، برای نشان دادن ویژگی‌های اصلی گروه‌های عاملی موجود بر روی سطح جاذب از طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوری (FT-IR) (مدل Spectrum RXI) استفاده شد. جهت تحلیل دقیق‌تر مورفولوژی و ویژگی‌های سطحی جاذب، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف‌سنج پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) (مدل Mira 3-XMU) استفاده شد. از طیف سنجی پراش اشعه ایکس (XRD) (PHILIPS مدل PW1730-هلند) جهت بررسی خصوصیات کریستالی جاذب استفاده گردید. یک آنالایزر BET (MicrotracBEL, BET BELSORP Mini II, Japan) برای اندازه‌گیری سطح ویژه جاذب‌ها استفاده شد. آزمایشات پتانسیل زتا جهت تعیین بار سطحی نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت و اکسید آهن (در pHهای ۴، ۷ و ۱۰) انجام شد. pH محلول با استفاده از دستگاه pH متر (۱۲PM) تعیین گردید. غلظت رنگزا به کمک دستگاه اسپکتروفتومتر (Analytik jena 205 model) تعیین گردید. به منظور تأمین شرایط بهینه دما و اختلاط یکنواخت محلول‌ها، از دستگاه شیکر انکوباتور (GFL 30303) استفاده شد. جداسازی ذرات معلق در محلول، توسط دستگاه سانتریفیوژ (5702R model) صورت گرفت. جهت تنظیم pH از ۰/۱ مولار اسید کلریدریک (HCl) و

^۱ Remazol Black B

^۲ Reactive Yellow 84

^۳ Methylene Blue.

^۴ Congo red

مقاله پذیرفته شده

۰/۱ مولار هیدروکسید سدیم (NaOH) ۳۷٪ (Merck Millipore, Germany)، استفاده شد. در این مطالعه، جهت تحلیل دقیق تر مورفولوژی و ویژگی های سطحی جاذب، از میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف سنج پراش انرژی پرتو ایکس (SEM-EDX) (Mira 3-XMU model) استفاده شد.

جدول ۱: مشخصات فیزیکی، شیمیایی و ساختار مولکولی رنگزای ریمازول بلک B.

Table 1: Physical, Chemical Properties, and Molecular Structure of Remazol Black B Dye.

Characteristic	Value/Description
Common Name	Remazol Black B
IUPAC Name	Tetrasodium 4-amino-5-hydroxy-3,6-bis[[4-[[2 (sulfoxide)ethyl]sulfonyl]phenyl]azo]naphthalene-2,7-disulfonate
Synonym	Reactive Black 5 (RB5)
CAS Number	17095-24-8
Molecular Formula	C ₂₆ H ₂₁ N ₃ Na ₄ O ₁₉ S ₆
Molecular Weight	991.82 g/mol
Dye Type	Azo dye, anionic, reactive dye
Physical State	Powder, granules, or large crystals (typically black to dark brown)
Solubility in Water	Highly soluble in water (due to sulfonate groups)
Molecular Structure (General Description)	Contains two azo (-N=N-) bonds and six sulfonate (-SO ₃ ⁻) groups contributing to its strong anionic character. Features a naphthalene core with amino and hydroxyl groups.
λ _{max} (Maximum Absorption)	Approximately 597 nm (in water)
Stability	Stable aromatic structure, relatively resistant to biodegradation
Primary Application	Textile industry (dyeing of cellulosic fibers like cotton)

۲-۲-۲-۲ آزمایشات جذب رنگزا ریمازول بلک B

۲-۲-۲-۱ اثر مقدار جاذب

برای بررسی اثر مقدار جاذب، محلول هایی با غلظت ثابت رنگزا ۵۰ ppm تهیه و مقادیر مختلفی از جاذب در محدوده ۱ تا ۵ g/l به آن افزوده شد. جذب در دمای محیط و به مدت ۱۸۰ min در شرایط هم زدن ثابت انجام شد. پس از سانتریفیوژ (۱۰ min، ۴۵۰۰ rpm) و فیلتراسیون، غلظت تعادلی رنگزا با اسپکتروفتومتر در طول موج ۵۹۰ nm اندازه گیری و بر این اساس، ظرفیت جذب (رابطه ۱) و راندمان حذف (رابطه ۲) رنگزا محاسبه گردید.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{V} \times W \quad (1)$$

$$\% \text{ راندمان} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

در این روابط C₀ غلظت اولیه رنگزا در محلول و C_e غلظت نهایی آن در محلول بعد از تماس با جاذب (mg/l)، W وزن جاذب (g)، V حجم محلول (Lit) و q_e ظرفیت جذب (mg/g) می باشد که بیانگر مقدار رنگزا جذب شده به ازای واحد وزن جاذب در حالت تعادل می باشد.

۲-۲-۲-۲ اثر pH

برای ارزیابی تأثیر pH بر فرآیند جذب، جاذب در مقدار بهینه به محلول رنگزا (۵۰ ppm) با pH های تنظیم شده بین ۳ تا ۸ اضافه شد. آزمایش ها در دمای محیط، زمان تماس ۱۸۰ min و هم زدن ۱۸۰ rpm انجام شد. پس از سانتریفیوژ، غلظت تعادلی رنگزا با استفاده از اسپکتروفتومتر اندازه گیری شد.

۲-۲-۳- اثر دما

به منظور بررسی اثر دما، آزمایش‌ها در دماهای ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۳۵، ۴۰ و ۴۵ °C انجام شد. پس از پایان زمان تماس و سانتیفریوژ، غلظت تعادلی رنگزا توسط اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شد. همچنین، پارامترهای ترمودینامیکی شامل آنتالپی (ΔH^0)، انتروپی (ΔS^0) و انرژی آزاد گیبس (ΔG^0) برای بررسی ماهیت و خودبه‌خودی بودن فرآیند از طریق رابطه‌های ۳-۵ زیر محاسبه شد.

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (3)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (5)$$

K_d نشان دهنده ضریب توزیع ماده جاذب و C_e نشان‌دهنده غلظت تعادل در محلول (mg/g) و q_e نشان دهنده ظرفیت جذب (mg/l) می‌باشد. R نشان‌دهنده ثابت گاز (8.314/ j. mol. K) و T دما (K) است.

۲-۲-۴- اثر زمان تماس

برای تعیین زمان تعادلی جذب، آزمایش‌ها با زمان‌های تماس مختلف (۱۰ تا ۱۸۰ min) انجام شد. مقدار بهینه جاذب به محلول رنگزا ۵۰ ppm اضافه گردید. سایر شرایط (pH و دما) مطابق با شرایط بهینه تعیین شده از مراحل قبل تنظیم شد. پس از هر زمان تماس، نمونه‌ها سانتیفریوژ و فیلتراسیون شدند و غلظت تعادلی رنگزا با اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شد.

۲-۲-۵- مطالعه سینتیک و ایزوترم جذب

آزمایش‌های مربوط به ایزوترم جذب برای جاذب‌ها، تحت شرایط بهینه‌ای که در مراحل پیشین تعیین شده بودند، انجام گرفت. شرایط بهینه برای جاذب اکسید آهن شامل pH برابر با ۳، زمان تماس ۱۸۰ دقیقه، دمای ۳۵ °C و غلظت جاذب ۰.۰۷۵ گرم (معادل ۳ گرم بر لیتر) و برای هیدروکسی آپاتیت نیز شامل pH برابر با ۳، زمان تماس ۲۰ دقیقه، دمای ۱۵ °C و غلظت جاذب ۰.۰۷۵ گرم بودند. آزمایش‌های ایزوترم در پنج غلظت اولیه مختلف از محلول رنگزای ریمازول بلک B (۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر) انجام شدند. برای تحلیل داده‌های حاصل از این آزمایش‌ها، از دو مدل ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ استفاده شد. شکل خطی این مدل‌ها در روابط ۶ و ۷ ارائه شده است. این مدل‌ها برای تبیین و برازش داده‌های تجربی با نظریه‌های مختلف جذب سطحی مورد استفاده قرار گرفتند (۱۹، ۱۸).

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{ce}{q_m} \quad (6)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (7)$$

در معادله لانگمویر فرض می‌شود که جذب سطحی به صورت تک لایه‌ای و روی سطوح یکنواخت انجام می‌گیرد. مقدار q_e نشان‌دهنده ظرفیت جذب تعادلی برحسب mg/g و C_e غلظت تعادلی ماده جذب شونده در فاز مایع برحسب mg/L می‌باشد. همچنین، q_m معرف حداکثر ظرفیت جذب سطح جاذب است که در واحد mg/g بیان می‌شود. K_L ثابت لانگمویر نشان‌دهنده تمایل جاذب به جذب مولکول هدف است و واحد آن L/mg است. مقادیر q_m و K_L معمولاً از طریق برازش خطی معادله لانگمویر به دست می‌آیند که در آن محور C_e/q_e در برابر C_e رسم می‌شود. شیب این خط برابر با $1/q_m$ و عرض از مبدأ آن برابر با $1/q_m \cdot K_L$ است. در معادله فروندلیچ ثابت K_F معرف ظرفیت جذب بوده و برحسب $(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n}$ تعریف می‌شود، در حالی که ضریب n شاخصی از غیر یکنواختی سطح جاذب و میزان انرژی جذب در سطوح مختلف است. این پارامترها با رسم نمودار خطی $\ln(q_e)$ در برابر $\ln(C_e)$ تعیین می‌شوند. در این نمودار، شیب برابر با $1/n$ و عرض از مبدأ برابر با $\ln K_F$ است.

مطالعات سینتیکی جهت تحلیل رفتار جذب رنگزا در طول زمان و بررسی سرعت واکنش استفاده شد. برای این منظور، شرایط بهینه pH، دما و مقدار ۰.۰۷۵ گرم جاذب تعیین گردید و به محلول حاوی ۵۰ ppm از رنگزا ریمازول بلک B اضافه شد. نمونه‌ها در زمان‌های مختلف (۱۰، ۲۰، ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ دقیقه) در انکوباتور شیکردار قرار گرفتند تا تغییرات غلظت رنگ با گذشت زمان بررسی شود. مقدار جذب (یا حذف) بر پایه روابط تجربی (۸ و ۹) محاسبه گردید. در این مرحله، برای بررسی سینتیک جذب، از مدل‌های سینتیکی شبه مرتبه

اول و شبه مرتبه دوم استفاده شد که به ترتیب با روابط ۸ و ۹ قابل توصیف هستند. هدف از این تحلیل‌ها، شناخت دقیق‌تر از رفتار دینامیکی فرایند جذب و ارزیابی پارامترهای مربوط به سرعت واکنش بود.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (8)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{K_2 q_e^2} \quad (9)$$

در روابط فوق q_t و q_e به ترتیب نشان دهنده مقدار رنگزای جذب شده در یک زمان معین و در زمان تعادل برحسب mg/g ، k_1 در مدل سینتیکی شبه مرتبه اول، ثابت سرعت جذب برحسب $1/min$ و k_2 در مدل شبه مرتبه دوم، ثابت سرعت جذب برحسب $g/mg \min$ می‌باشد (۲۷، ۲۸). مدل سینتیکی شبه مرتبه اغلب برای توصیف جذب فیزیکی مناسب است. پارامترهای کلیدی آن شامل q_e و k_1 هستند که معمولاً با رسم نمودار خطی $\ln(q_e - q_t)$ در برابر t تعیین می‌شوند (۲۰). مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم معمولاً برای فرایندهای جذب شیمیایی کاربرد دارد. در این مدل نیز پارامترهای q_e و k_2 از پارامترهای کلیدی مدل هستند که از طریق رسم t/q در برابر t محاسبه می‌شوند (۲۰).

لازم به ذکر است که به منظور بررسی دقت مدل‌ها علاوه بر ضریب تعیین (R^2) سایر توابع خطای ریاضی مانند مجموع مربعات خطاها (SSE) و میانگین مربعات خطا (RMSE) به کار گرفته شدند. فرمول آنها به ترتیب در روابط ۱۰ و ۱۱ آورده شده است. q_{obs} و q_{pre} به ترتیب ظرفیت جذب اندازه‌گیری شده و محاسبه شده، N تعداد مقادیر مشاهداتی است (۲۱).

$$SSE = \frac{\sum_{i=1}^n (q_{obs} - q_{pre})_i^2}{N} \quad (10)$$

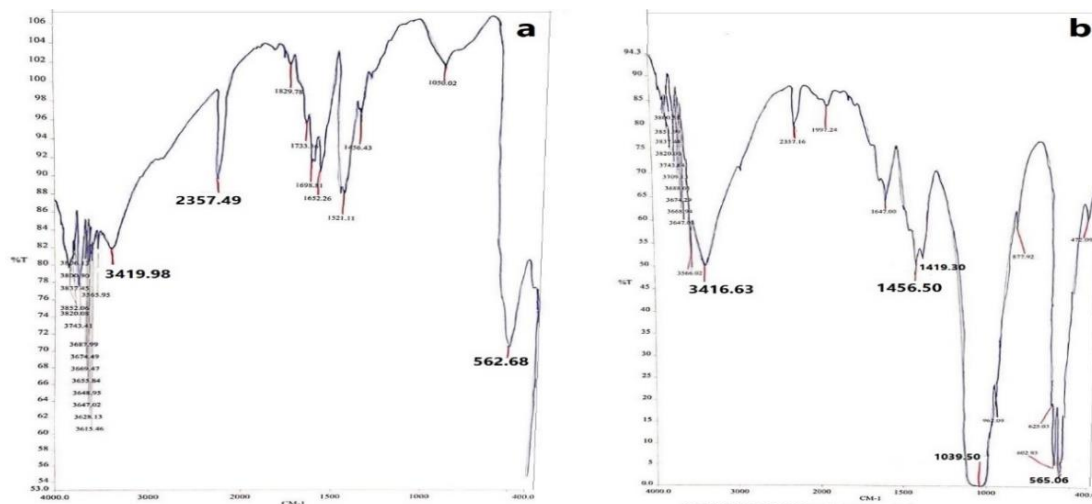
$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (q_{obs} - q_{pre})^2}{N}} \quad (11)$$

۳- نتایج و بحث

۳-۱ ویژگی‌های ساختاری و شیمیایی جاذب‌ها

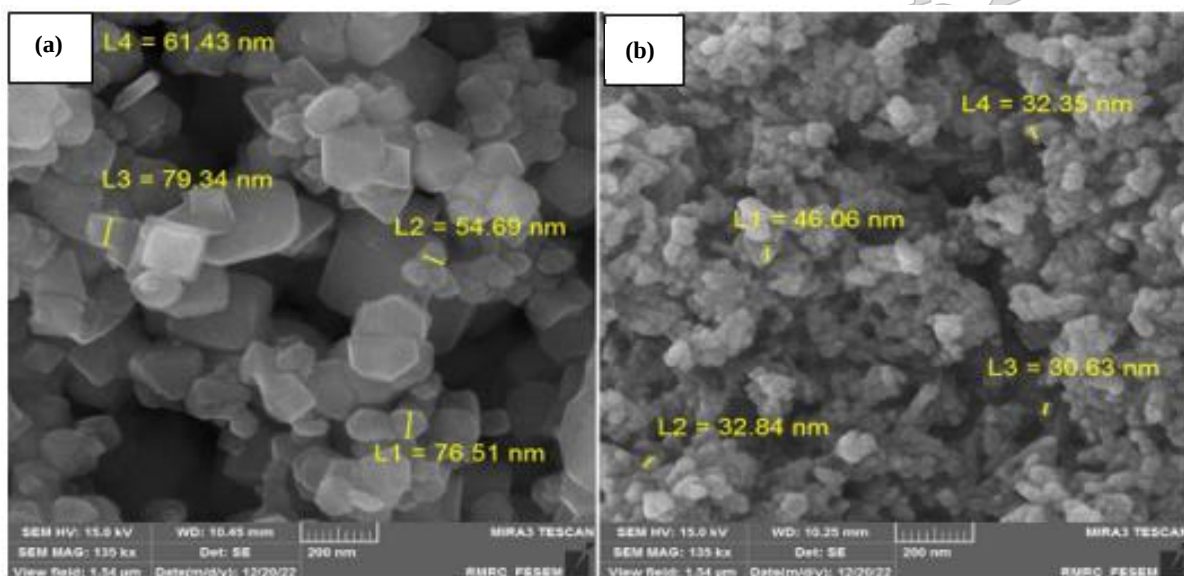
نتایج آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR) بر روی نانو ذرات اکسید آهن و هیدروکسی آپاتیت در شکل ۱ نشان داده شده است. بر اساس نتایج شکل ۱ (الف)، پیک‌های مشاهده‌شده در نواحی حدود 3419 cm^{-1} ، 2357 cm^{-1} و 562 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های عاملی C-H، O-H و پیوند Fe-O در ساختار نانوذرات اکسید آهن هستند. این نتایج با گزارش‌های اخیر مربوط به نانوذرات Fe_3O_4 سنتز شده با عصاره گیاهی مطابقت دارد (۲۲). حضور این گروه‌های عاملی می‌تواند نقش مؤثری در برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی و پیوندهای هیدروژنی با گروه‌های آنیونی رنگزاهای سولفات داشته باشد و در نتیجه موجب افزایش راندمان جذب گردد (۲۳). همچنین با توجه به نتایج مربوط به هیدروکسی آپاتیت (شکل ۱ب)، پیک موجود در طول موج 3416 cm^{-1} حضور پیوند O-H، طول موج‌های 1456 cm^{-1} و 1419 cm^{-1} ، پیوند C-O و طول موج‌های $1039-656 \text{ cm}^{-1}$ پیوند P-O و Ca-O در این نانو ذره را نشان می‌دهند که با نتایج مطالعات انجام شده توسط Mobarak و همکاران (۲۰۲۴) مطابقت دارد (۲۴). این پیوندها به‌ویژه در محیط‌های اسیدی، می‌توانند از طریق پیوند یونی یا هیدروژنی با گروه‌های رنگزا تعامل داشته باشند (۲۵). تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) قبل از جذب رنگزا نشان دادند که نانو ذرات اکسید آهن دارای اندازه تقریبی ۶۸ نانومتر بوده و هیدروکسی آپاتیت نیز دارای ابعاد ۳۵ نانومتری می‌باشد (شکل ۲). ابعاد کوچک و نانومتری ذرات اکسید آهن و هیدروکسی آپاتیت نشان دهنده توانایی بالا در جذب رنگدانه و ظرفیت بالای آن برای حذف رنگزا از محلول آبی می‌باشد.

مقاله پذیرفته شده



شکل ۱: طیف FTIR، الف) اکسید آهن و ب) هیدروکسی آپاتیت.

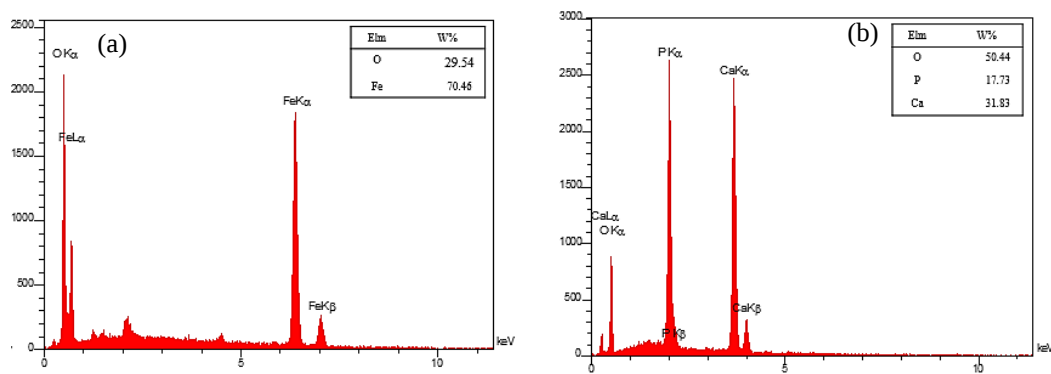
Figure 1: FTIR spectrum: a) iron oxide, b) hydroxyapatite.



شکل ۲: تصاویر SEM، ا) اکسید آهن و ب) هیدروکسی آپاتیت.

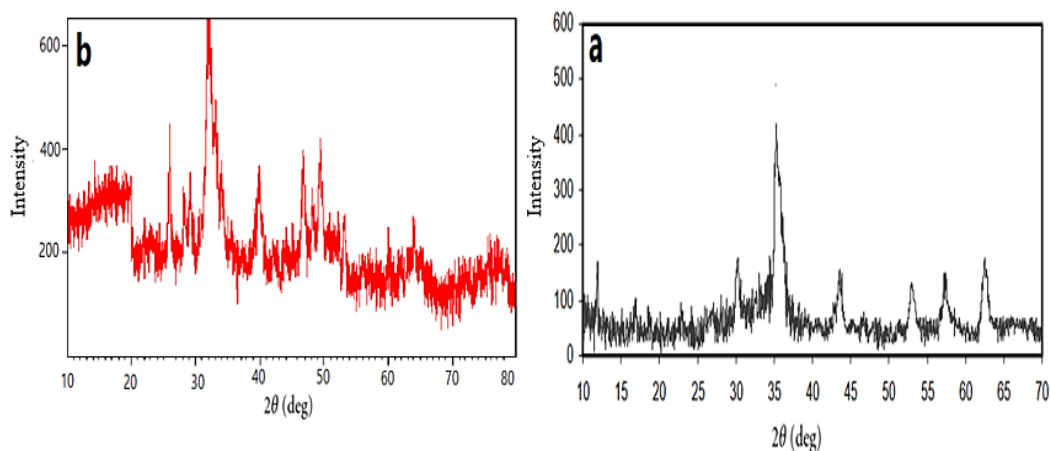
Figure 2: SEM images: a) iron oxide, and b) hydroxyapatite.

آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس برای تعیین عناصر تشکیل دهنده اکسید آهن و هیدروکسی آپاتیت انجام شد. شکل ۳ تصویر EDX مربوط به اکسید آهن و هیدروکسی آپاتیت را نشان می‌دهد. وجود عناصر اکسیژن (O) و آهن (Fe) در نتایج آنالیز اکسید آهن و عناصر فسفر (P)، کلسیم (Ca) و O در آنالیز هیدروکسی آپاتیت و عدم وجود عناصر دیگر گواه بر خالص بودن این دو جاذب می‌باشد (شکل ۳ الف و ب). در شکل ۴، الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) مربوط به نانوجاذب‌ها نمایش داده شده است. پیک‌های پراش مربوط به نانو ذرات اکسید آهن در زوایای ۳۰، ۳۵، ۴۳، ۵۷، ۶۲، ۵ و ۶۲ درجه مشاهده می‌شوند که با الگوی ساختاری اکسید آهن منطبق بر کارت JCPDS شماره ۰۶۲۹-۱۹ مطابقت دارند (شکل ۴ الف). همچنین، پیک‌های پراش مربوط به هیدروکسی آپاتیت در زوایای ۲۶، ۳۲ تا ۳۴، ۴۰ تا ۴۶ و ۵۴ درجه ظاهر شده‌اند که با الگوی ساختاری هیدروکسی آپاتیت مطابق با کارت JCPDS شماره ۰۹-۰۴۳۲ مطابقت دارند (شکل ۴ ب). بررسی الگوهای XRD نشان می‌دهد که نتایج به دست آمده با یافته‌های مطالعات پیشین در زمینه سنتز و شناسایی نانو ذرات اکسید آهن (۲۶) و هیدروکسی آپاتیت (۲۷) همخوانی دارد و پیک‌های شاخص مشاهده شده تأیید کننده ساختار متفاوت این دو نانو جاذب هستند.



شکل ۳: آنالیز EDAX، الف) اکسید آهن، ب) هیدروکسی آپاتیت.

Figure 3: EDAX analysis: a) iron oxide, b) hydroxyapatite.



شکل ۴: آنالیز XRD، (a) اکسید آهن، (b) هیدروکسی آپاتیت.

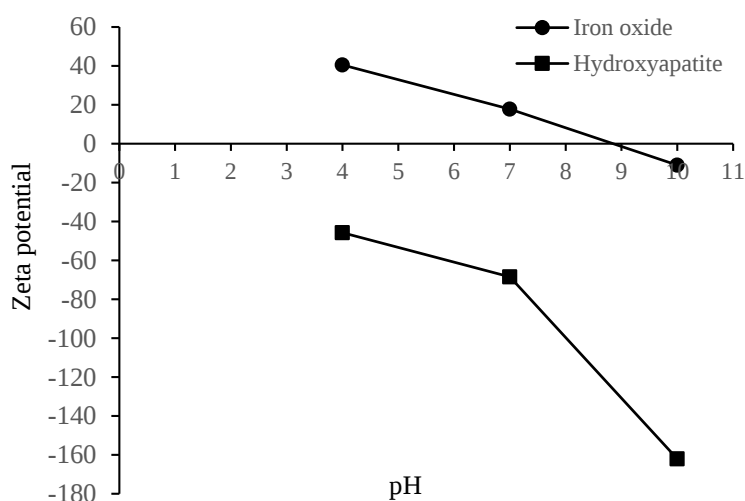
Figure 4: XRD analysis (a) iron oxide, and (b) hydroxyapatite.

نتایج حاصل از آنالیز BET برای دو جاذب اکسید آهن و هیدروکسی آپاتیت در جدول ۲ ارائه شده است. علیرغم ابعاد نانومتری ذرات (مشاهده شده با SEM)، نتایج BET نشان دهنده سطح ویژه نسبتاً پایین جاذب‌ها به ویژه اکسید آهن است. این تناقض به دلیل تجمع ذرات، انسداد حفرات و عدم توسعه ریزحفرات رخ می‌دهد و حاکی از آن است که ابعاد نانومتری لزوماً به معنای سطح ویژه بالا نیست و تفسیر دقیق ویژگی‌های سطحی ضروری است. این نتایج با یافته‌های گزارش شده توسط Wang و همکاران (۲۸) و Lara-Ochoa و همکاران (۲۹) مطابقت دارد. سطح ویژه هیدروکسی آپاتیت ($50.67 \text{ m}^2/\text{g}$) تقریباً دو برابر سطح ویژه اکسید آهن ($24.80 \text{ m}^2/\text{g}$) است، که نشان دهنده دسترسی بیشتر به سایت‌های فعال سطحی برای جذب رنگزا می‌باشد. همچنین، حجم کل حفرات در هیدروکسی آپاتیت ($0.52 \text{ cm}^3/\text{g}$) در مقایسه با اکسید آهن ($0.09 \text{ cm}^3/\text{g}$) بسیار بیشتر است که بیانگر ساختار متخلخل‌تر آن است. در مقابل، میانگین قطر حفرات در اکسید آهن (25.71 nm) کوچکتر از هیدروکسی آپاتیت (36.36 nm) است. این ویژگی ممکن است نفوذ اولیه رنگزا را در حفرات را کندتر کند، همچنین به دلیل تعداد کمتر حفرات و سطح ویژه پایین‌تر، ظرفیت نهایی جذب محدودتر خواهد بود. این تفاوت‌ها می‌تواند نقش کلیدی در تفاوت رفتار جذب، زمان تعادل و ظرفیت نهایی جذب دو جاذب ایفا کند. به‌ویژه، سطح ویژه بالای هیدروکسی آپاتیت ممکن است دلیل جذب سریع‌تر در زمان‌های تماس کوتاه‌تر باشد، در حالی که راندمان نهایی بالاتر اکسید آهن بیشتر ناشی از برهم کنش‌های سطحی قوی‌تر (بار سطحی مثبت در pH پایین) با گروه‌های آنیونی رنگزا باشد. شکل ۵ پتانسیل زتای اکسید آهن و نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، افزایش pH منجر به کاهش پتانسیل زتا می‌گردد. با این حال، هر یک از نانو ذرات رفتار متفاوتی در پاسخ به تغییرات pH از خود نشان می‌دهند، که این امر امکان کنترل دقیق بار سطحی آن‌ها و در نتیجه، بهینه سازی برهم کنش‌های الکترواستاتیکی در فرآیند جذب را فراهم می‌کند. مقدار پتانسیل زتا اکسید آهن در pH پایین حدود 40 mV (میلی ولت) بود و با افزایش pH به تدریج کاهش یافت تا اینکه در حدود pH برابر ۹ به صفر رسید. بنابراین در نقطه‌ای که در آن پتانسیل زتا به صفر می‌رسد و نقطه ایزوالکتریک شناخته می‌شود، که معرف نقطه بار صفر (pHpzc) برای جاذب می‌باشد (۳۰). در این pH، سطح جاذب فاقد بار خالص الکتریکی است و برهم کنش‌های الکترواستاتیکی بین جاذب و جذب شونده در محلول به حداقل می‌رسد. بنابراین در pHهای کمتر از pHpzc، سطح جاذب دارای بار مثبت است و در نتیجه جذب گونه‌های آنیونی را تسهیل می‌کند، در حالی که در pHهای بالاتر از pHpzc، بار سطحی منفی شده و می‌تواند جذب گونه‌های کاتیونی را بهبود بخشد. برای هیدروکسی آپاتیت، پتانسیل زتا در تمامی بازه pH بررسی شده منفی باقی ماند و از حدود 40 mV در pH برابر ۴ به 160 mV در pH برابر ۱۰ کاهش یافت. این رفتار نشان می‌دهد

که pH بار صفر برای هیدروکسی آپاتیت کمتر از pH برابر ۴ بوده است و سطح آن در شرایط آزمایش همواره دارای بار منفی است. چنین سطحی، جذب رنگزهای کاتیونی را در کل بازه pH تسهیل می کند.

جدول ۲. نتایج آنالیز BET جاذب ها
Table 2. BET analysis results of the adsorbents

Adsorbents	Total pore volume (g ⁻¹)	Average pore diameter	specific surface area m ² g ⁻¹
Iron oxide (Fe ₃ O ₄)	0.09	25.71	24.80
Hydroxyapatite	0.52	36.36	56.72



شکل ۵: تاثیر pH بر مقدار پتانسیل زتا.
Figure 5: Effect of pH on zeta potential.

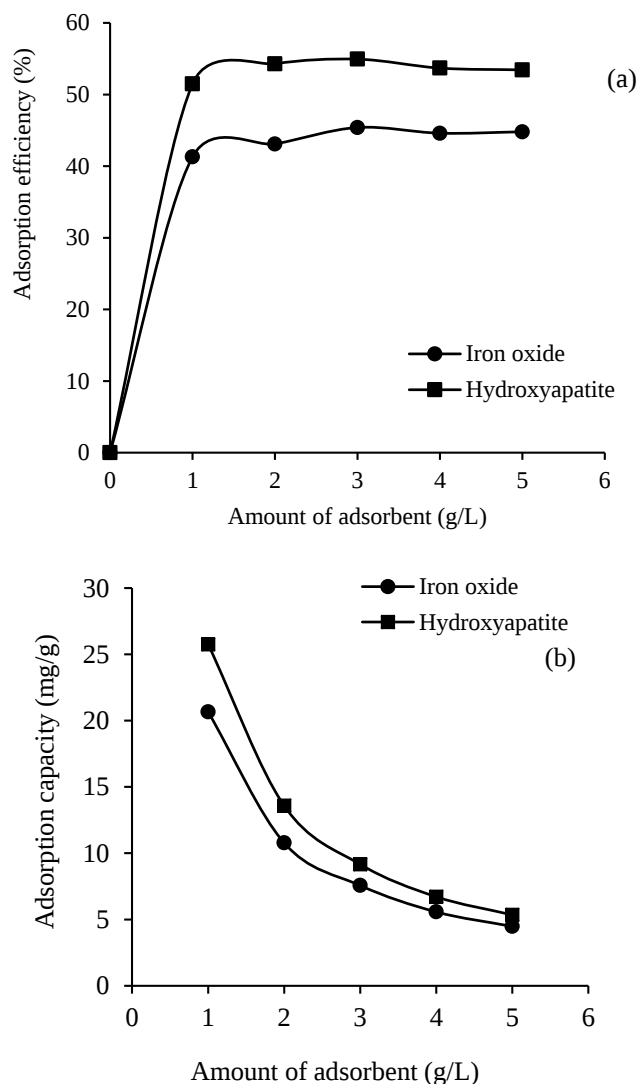
۲-۳- آزمایشات جذب

۳-۲-۱- اثر مقدار جاذب

بررسی اثر مقدار جاذب بر حذف رنگزا ریمازول بلک B با استفاده از جاذب های اکسید آهن و هیدروکسی آپاتیت در غلظت ثابت ۵۰ ppm نشان داد که با افزایش مقدار جاذب از ۱ تا ۵ گرم بر لیتر، راندمان جذب هر دو جاذب افزایش یافت (شکل ۶ الف). از سوی دیگر، با افزایش مقدار جاذب، ظرفیت جذب کاهش یافت. این کاهش به دلیل غیر اشباع ماندن برخی از جایگاه های فعال در فرآیند جذب است که می تواند ناشی از هم پوشانی جایگاه ها و کلوخه شدن ذرات جاذب باشد (شکل ۶ ب). افزایش مقدار جاذب با فراهم کردن تعداد بیشتری از سایت های فعال و افزایش سطح تماس، موجب تسریع در دستیابی به تعادل و افزایش راندمان جذب رنگزا می شود (۳۲، ۳۱). با این حال، پس از اشباع نسبی این سایت ها، بازده جذب به دلیل محدودیت مکان های فعال یا پدیده هایی نظیر هم پوشانی و کلوخه شدن ذرات، کاهش یافته یا در سطح ثابتی باقی می ماند (۳۳). بیشینه راندمان حذف برای اکسید آهن و هیدروکسی آپاتیت به ترتیب ۴۵/۴۰ درصد (ظرفیت جذب ۷/۵۷ mg/g) و ۵۴/۹۵ درصد (ظرفیت جذب ۹/۱۶ mg/g) در غلظت ۳ گرم بر لیتر به دست آمد که به عنوان مقدار بهینه برای مراحل بعدی انتخاب شد. این نتایج با یافته های لیو^۱ و همکاران (۲۰۱۵) و ویمون سز^۲ و همکاران (۲۰۰۹) همخوانی دارد (۳۵، ۳۴).

^۱Liu

^۲Vimonses



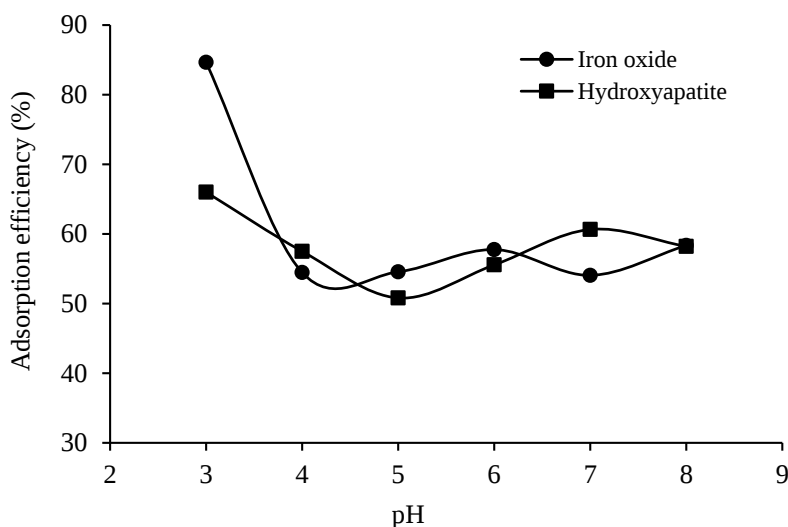
شکل ۶: اثر مقدار جاذب بر (a) راندمان جذب و (b) ظرفیت جذب رنگزا (غلظت رنگزا: ۵۰ ppm در حجم ۰/۰۲۵ لیتر).
Figure 6: Effect of adsorbent dosage on (a) adsorption efficiency and (b) dye adsorption (dye concentration: 50 ppm in 0.025 L volume)

۳-۲-۲- اثر pH

pH محلول رنگزا از طریق تأثیر بر یونیزاسیون اجزای محلول، بار سطحی جاذب، شیمی محیط و تفکیک گروه‌های عاملی فعال، نقش تعیین‌کننده‌ای در ظرفیت و کارایی فرآیند جذب ایفا می‌کند (۳۶). بر اساس نتایج ارائه شده در شکل ۷، با افزایش pH، کارایی حذف رنگزای ریمازول بلک B کاهش یافت. بیشترین میزان جذب برای نانو ذرات اکسید آهن و هیدروکسی آپاتیت به ترتیب برابر با ۸۴/۶۵٪ و ۶۶٪ در pH برابر ۳ مشاهده شد. این رفتار را می‌توان به بار مثبت سطحی جاذب‌ها در شرایط اسیدی و در نتیجه، برهم‌کنش الکترواستاتیک مؤثر با مولکول‌های آنیونی رنگزا نسبت داد. بنابراین، مقدار بهینه pH برای هر دو جاذب برابر با ۳ تعیین گردید. این یافته‌ها همسو با نتایج گزارش شده توسط ال‌غنج‌اوی^۱ و همکاران (۲۰۲۵) و همچنین کیم^۲ و همکاران (۲۰۲۵) هم‌راستا است، به طوری‌که در مطالعات آنان راندمان حذف در محیط اسیدی افزایش و هنگام افزایش pH، کاهش قابل‌توجهی نشان می‌دهد (۳۷، ۳۸). بررسی تغییرات پتانسیل زتا جاذب‌ها در بازه pH نیز نشان داد که رفتار بار سطحی آن‌ها با افزایش pH، منفی می‌شود (شکل ۵). با توجه به نتایج پتانسیل زتا در pH پایین، تعداد بار مثبت در سطح جاذب‌ها بیشتر است بنابراین مناسب برای جذب رنگزاهای آنیونی است. در حالی که در pH بالاتر، بار سطحی منفی‌تر شده و جذب رنگزاهای کاتیونی را تسهیل می‌کند. در pHهای بسیار بالا، به دلیل افزایش غلظت یون‌های OH⁻ و رقابت آن‌ها با مولکول‌های رنگزا برای مکان‌های فعال سطح جاذب، ظرفیت جذب کاهش می‌یابد. همچنین، تغییر pH محیط می‌تواند با تأثیر بر یونیزاسیون گروه‌های عاملی سطح جاذب، مکانیسم‌های دخیل در جذب را نیز تحت تأثیر قرار دهد. از جمله این مکانیسم‌ها می‌توان به برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی، پیوند هیدروژنی و نیروهای واندروالس اشاره کرد که در شرایط مختلف pH می‌توانند نقش غالب داشته باشند (۳۹).

^۱El Ghanjaoui

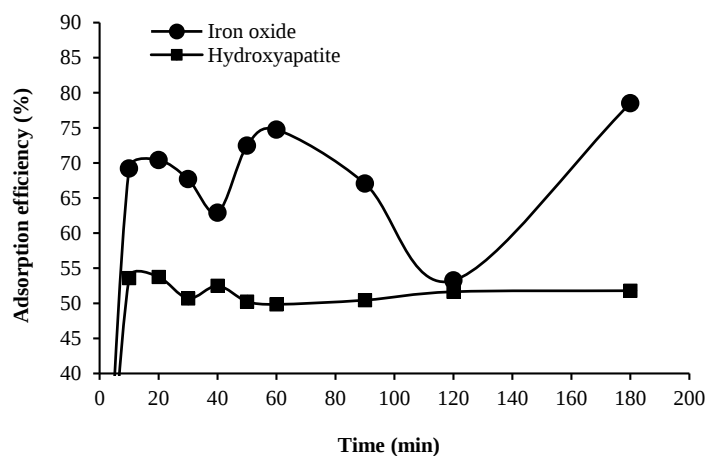
^۲ Kim



شکل ۷: اثر pH بر روی راندمان جذب رنگزای ریمازول بلک B (غلظت رنگزا: ۵۰ ppm، حجم محلول ۰/۰۲۵ لیتر، جرم جاذب ۰/۰۷۵ گرم).
Figure 7: Effect of pH on adsorption efficiency of Remazol Black B dye (dye concentration: 50 ppm, solution volume: 0.025 L, adsorbent mass: 0.075 g).

۳-۲-۳- اثر زمان تماس

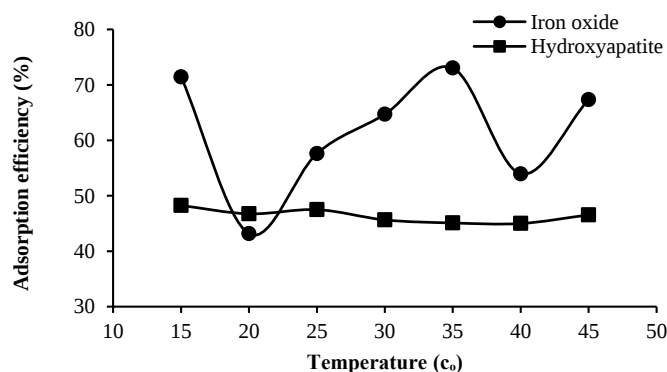
یکی از پارامترهای مهم در طراحی و مدل سازی فرایندهای جذب سطحی، زمان تماس می باشد. ظرفیت جذب با افزایش زمان تماس افزایش می یابد و بعد از اشغال شدن تمامی مکان های فعال جاذب سرعت جذب تا زمانی که به تعادل برسد، کاهش می یابد (۴۰). بررسی زمان های ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ و ۱۸۰ min جهت حذف رنگزا توسط جاذب در غلظت ۵۰ ppm و سایر پارامترهای بهینه تعیین شده برای هر جاذب در حذف هر یک از رنگزاهای انجام شد (شکل ۸). همانطور که در شکل ۸ مشاهده می شود زمان تماس بهینه جهت حذف رنگزا ریمازول بلک B توسط اکسید آهن ۱۸۰ min (۷۸/۵۰ درصد) و توسط هیدروکسی آپاتیت ۲۰ min (۵۳/۷۵ درصد) می باشد که نشان دهنده سرعت بالای جذب ریمازول بلک B توسط هیدروکسی آپاتیت نسبت به اکسید آهن در زمان کوتاه تر است. بنابراین جاذب اکسید آهن، برخلاف هیدروکسی آپاتیت نیاز به زمان طولانی برای دستیابی به حداکثر راندمان جذب داشت. این رفتار کند و تدریجی احتمالاً به دلیل سطح ویژه پایین تر، احتمال وقوع پدیده کلوخه شدن، و نیاز به فعال سازی تدریجی سایت های جذب در تماس بلند مدت با محلول رنگزا باشد. نتایج بدست آمده توسط کامران فرّا و همکاران (۲۰۱۷) برای حذف رنگزا ریمازول بلک B توسط کیتوزان نشان داد که در زمان ۶۶ min به بعد ثابت شده است (۴۱).



شکل ۸: اثر زمان تماس بر راندمان جذب رنگزا ریمازول بلک B (غلظت رنگزا: ۵۰ ppm، حجم محلول ۰/۰۲۵ لیتر، جرم جاذب ۰/۰۷۵ گرم، pH برابر ۳).
Figure 8: Effect of contact time on adsorption efficiency of Remazol Black B dye (dye concentration: 50 ppm, solution volume: 0.025 L, adsorbent mass: 0.075 g, pH = 3).

۳-۲-۴- اثر دما و ثابت‌های ترمودینامیکی جذب سطحی

دما به طور قابل توجهی بر راندمان جذب رنگزا توسط جاذب‌ها تأثیر می‌گذارد، و فرآیند بسته به نوع رنگزا و جاذب مورد استفاده، می‌تواند گرماگیر یا گرمازا باشد (۴۲). در شکل ۹ نتایج بدست آمده از مطالعه اثر دما بر روی حذف رنگزا ریمازول بلک B با استفاده از دو جاذب اکسید آهن و هیدروکسی آپاتیت به صورت مجزا در دماهای ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۳۵، ۴۰ و ۴۵ °C و سایر پارامترهای تعیین شده (pH برابر ۳، مقدار جاذب برابر ۳ گرم) در مراحل قبلی نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود دمای ۳۵ و ۱۵ به ترتیب دمای بهینه برای حذف رنگزا ریمازول بلک B توسط دو جاذب اکسید آهن و هیدروکسی آپاتیت می‌باشد که با تحقیقات خان^۱ و همکاران مطابقت داشت (۴۳). به طور کلی، درک ماهیت ترمودینامیکی فرآیند جذب برای بهینه سازی راندمان جذب رنگزا در دماهای مختلف بسیار مهم است (۴۴). فرآیند جذب می‌تواند تحت تأثیر تغییرات ساختاری جاذب‌ها قرار گیرد، در نتیجه تغییر در ساختار جاذب‌ها می‌تواند مکان‌های جذب و فعل و انفعالات را افزایش دهد و در نتیجه بر دما تأثیر بگذارد (۴۵). بنابراین به منظور بررسی خصوصیات ترمودینامیکی، آزمایشات جذب رنگزا ریمازول بلک B توسط اکسید آهن و هیدروکسی آپاتیت، برای تمامی دماها بررسی شد (جدول ۳). با توجه به نتایج جدول ۲، مقادیر ΔG جذب رنگزا ریمازول بلک B بر روی جاذب‌های اکسید آهن و هیدروکسی آپاتیت در تمامی دماها منفی بوده به طوری که در دمای ۳۵ °C (۳۰۸ کلوین) و ۱۵ °C (۲۸۸ کلوین) به ترتیب برابر ۱۷،۴۳- و ۱۳،۷۴- کیلوژول بر مول تخمین زده شد که نشان دهنده فرآیند جذب خودبه‌خودی بوده است. همچنین جذب ریمازول بلک B توسط اکسید آهن و هیدروکسی آپاتیت به ترتیب فرایندی گرماگیر ($\Delta H > 0$) و گرمازا ($\Delta H < 0$) است و با افزایش بی نظمی ($\Delta S > 0$) همراه بوده است (جدول ۳). در فرآیندهای جذب گرماگیر، افزایش دما معمولاً منجر به بهبود ظرفیت جذب می‌شود که این امر ناشی از افزایش تحرک مولکولی و سرعت انتشار ذرات جذب شونده است؛ همان‌طور که در جذب رنگزا ریمازول بلک B توسط جاذب اکسید آهن مشاهده شده است (۴۶). از طرفی نتایج ترمودینامیکی نشان داد که جذب رنگزا ریمازول بلک B توسط هیدروکسی آپاتیت فرایندی گرمازا است، که با آنتالپی منفی (۲،۰۸- kJ/mol) تأیید می‌شود (جدول ۳). گرمازا بودن این فرآیند به دلیل برهم‌کنش‌های سطحی بین گروه‌های عاملی رنگزا مانند SO_3^- و یون‌های فعال سطح جاذب (Ca^{2+} ، PO_4^{3-}) از طریق پیوندهای الکترواستاتیکی، هیدروژنی یا دو قطبی رخ می‌دهد. همچنین، جایگزینی مولکول‌های آب یا یون‌ها از سطح جاذب با مولکول‌های رنگزا باعث کاهش انرژی سطحی و آزادسازی انرژی به صورت گرما می‌شود (۴۷). به طور کلی می‌توان گفت حذف رنگزا ریمازول بلک B توسط هر دو جاذب از نظر ترمودینامیکی در همه دماها فرایندی مطلوب و خودبخودی می‌باشد. با این حال، روند افزایش جذب رنگزا توسط اکسید آهن در برخی دماها (۲۰ و ۴۰) دارای نوسان و افت جزئی راندمان است. این رفتار ممکن است به دلیل ساختار متراکم و حفرات بزرگ تر اکسید آهن (۶۳،۸۸ nm) باشد که در دماهای پایین‌تر، انرژی کافی برای نفوذ مؤثر رنگزا به درون حفرات را فراهم نمی‌کند. از طرفی با افزایش دما تا حدودی، برخی پیوندهای سطحی نظیر پیوندهای هیدروژنی یا برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی ممکن است به طور موقت تضعیف شده و راندمان جذب کاهش یابد. همچنین احتمال تغییرات گذرا در ساختار سطحی جاذب (مانند آزاد شدن آب یا جابه‌جایی یون‌های سطحی) می‌تواند تعداد سایت‌های فعال را در این دماها کاهش دهد. پدیده‌های مشابه در مطالعات اخیر نیز گزارش شده است، نونیز^۲ و همکاران (۲۰۲۴) در بررسی فعالیت کاتالیزوری نانوذرات $Cu_xFe_{3-x}O_4$ در فرآیند فنتون مشاهده کردند که فعالیت جاذب در دماهای پایین یا میانی افت می‌کند اما در دماهای بالاتر کارایی به شکل قابل توجهی افزایش می‌یابد (۴۸).



شکل ۹: اثر دما بر راندمان جذب رنگزا ریمازول بلک B (غلظت رنگزا: ۵۰ ppm، حجم محلول ۰/۰۲۵ لیتر، جرم جاذب ۰/۰۷۵ گرم، pH برابر ۳)

Figure 9:. Effect of temperature on adsorption efficiency of Remazol Black B dye (dye concentration: 50 ppm, solution volume: 0.025 L, adsorbent mass: 0.075 g, pH = 3)

جدول ۳: نتایج پارامترهای ترمودینامیکی جذب ریمازول بلک B توسط جاذب اکسید آهن و هیدروکسی آپاتیت

Table 3: Thermodynamic parameters of Remazol Black B adsorption by iron oxide and hydroxyapatite adsorbents.

Hydroxyapatite				Iron oxide			
ΔS (J mol ⁻¹)	ΔH (KJ mol ⁻¹)	ΔG (KJ mol ⁻¹)	T (K)	ΔS (J mol ⁻¹)	ΔH (KJ mol ⁻¹)	ΔG (KJ mol ⁻¹)	T (K)
-	-	-13.74	288	-	-	-16.11	288
-	-	-13.83	293	-	-	-13.48	293
+39	-2.08	-14.14	298	+69.37	+143.50	-15.15	298
-	-	-14.20	303	-	-	-16.16	303
-	-	-14.37	308	-	-	-17.43	308
-	-	-14.60	313	-	-	-15.53	313
-	-	-14.99	318	-	-	-17.27	318

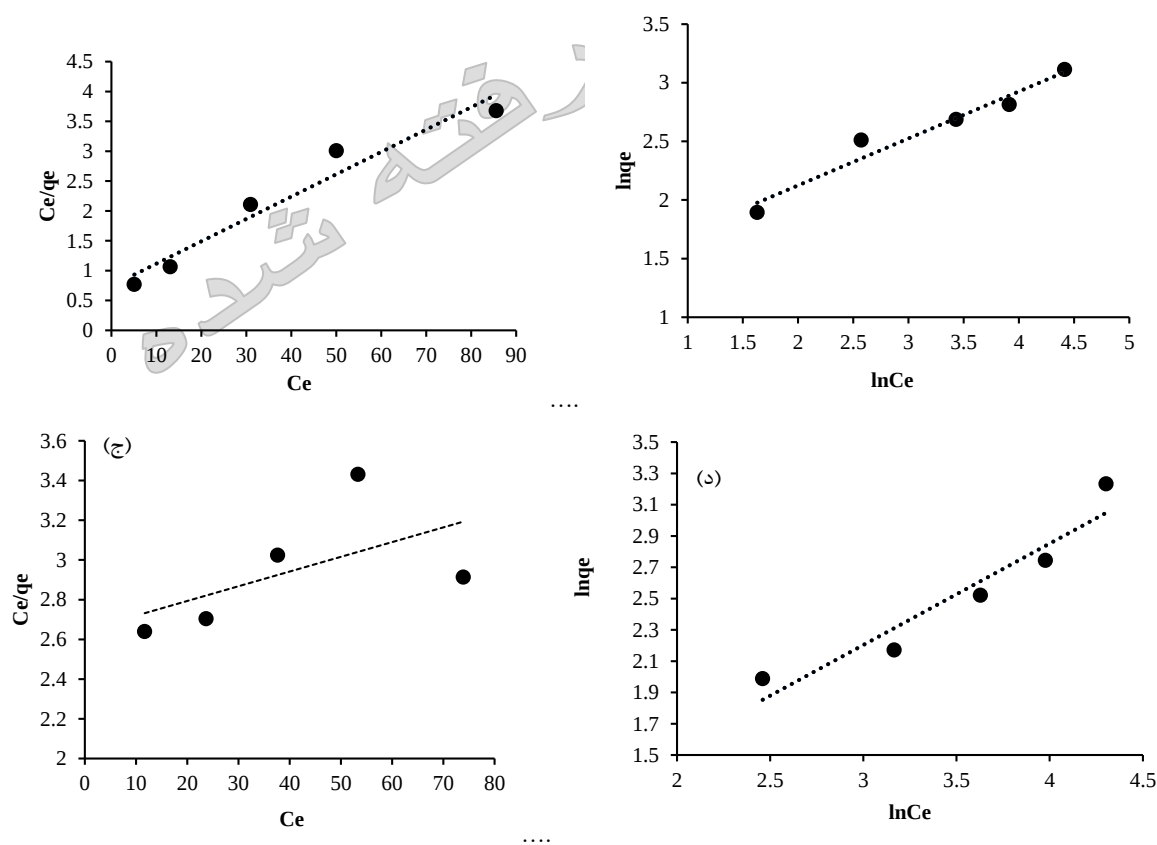
۳-۲-۵- ایزوترم و سینتیک جذب

ایزوترم و سینتیک جذب رنگزا ریمازول بلک B روی جاذب‌های اکسید آهن و هیدروکسی آپاتیت با استفاده از معادلات لانگمویر، فروندلیچ، شبه مرتبه اول و معادله شبه مرتبه دوم با تطبیق داده‌های به دست آمده به صورت تجربی با معادلات (۹-۶) ارزیابی شدند. رفتار همبستگی مدل‌های ایزوترم جذب جاذب‌ها با داده‌های تجربی در شکل ۱۰ (الف -د) نشان داده شده است. پارامترهایی از جمله مقادیر ضریب همبستگی (R^2)، مجموع مربعات خطا (SSE) و میانگین مربعات خطا (RMSE) برای مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ برای حذف رنگزا ریمازول بلک B توسط جاذب‌های اکسید آهن و هیدروکسی آپاتیت در جدول ۴ ارائه شده است. براساس نتایج جدول ۴، بررسی مقادیر R^2 ، SSE و RMSE نشان داد که هر دو مدل لانگمویر و فروندلیچ قادر به توصیف مطلوب جذب رنگزا توسط اکسید آهن هستند، به گونه‌ای که مقدار R^2 برابر با ۰٫۹۵ برای هر دو مدل محاسبه شد. همچنین مقدار RMSE و SSE برای مدل فروندلیچ (به ترتیب برابر ۰٫۳۸ و ۰٫۱۴) کمتر از مقدار متناظر در مدل لانگمویر (۱٫۲۰ و ۱٫۴۴) بود که نشان دهنده برازش بهتر مدل فروندلیچ با داده‌های ایزوترم جذب رنگزا توسط اکسید آهن است (شکل ۱۰ الف و ب، جدول ۴). بر اساس پارامترهای محاسبه شده لانگمویر، حداکثر ظرفیت جذب (q_m) برای رنگ ریمازول بلک B توسط اکسید آهن برابر ۲۶٫۷۳ mg/g است که تطابق مناسبی با مقدار تجربی جذب (۲۲٫۴۶ mg/g) دارد و نشان می‌دهد که فرآیند جذب تا حدودی به صورت تک لایه‌ای انجام شده است. بر اساس نتایج مطالعه‌ای که با هدف بررسی کارایی نانو کامپوزیت پوسته صدف/اکسید آهن (II) در حذف رنگزای دایرکت قرمز ۱۸۱ از محلول‌های آبی انجام شد، مشخص شد که مدل لانگمویر بهترین برازش را با داده‌های جذب ارائه می‌دهد. این نتیجه بیانگر آن است که فرآیند جذب به صورت تک لایه‌ای و بر روی سطحی با تعداد محدودی از مکان‌های فعال انجام می‌شود (۴۹). طبق مدل فروندلیچ، پارامتر K_F نمایانگر ظرفیت جذب نسبی جاذب است. مقدار بیشتر K_F بیانگر قدرت جذب بالاتر جاذب می‌باشد. برای اکسید آهن این مقدار برابر ۳٫۷۶ به دست آمد که نشان دهنده تمایل زیاد این جاذب برای جذب رنگزا در غلظت‌های پایین است. مقدار $1/n$ برابر ۰٫۴۰ نیز حاکی از جذب مطلوب و فیزیکی است که بر سطحی ناهمگن رخ داده و نشان دهنده توزیع ناهمسان انرژی‌های جذب می‌باشد (۵۰). در مورد جاذب هیدروکسی آپاتیت، برازش داده‌های جذب با مدل فروندلیچ با R^2 برابر ۰٫۹۱ بهتر از مدل لانگمویر (۰٫۳۴) بود (شکل ۱۰ د، جدول ۴). علاوه بر این، مقادیر پایین‌تر SSE و RMSE برای مدل فروندلیچ نیز بر تطابق بهتر این مدل با داده‌های تجربی جذب دلالت داشتند. پارامتر K_F برابر ۱٫۲۹ برای هیدروکسی آپاتیت نسبت به اکسید آهن کمتر بود که نشان می‌دهد ظرفیت جذب نسبی این جاذب در غلظت‌های پایین رنگزا کمتر است. همچنین مقدار $1/n$ برابر ۰٫۶۵ نیز نشان دهنده مطلوبیت فرآیند جذب و سطح ناهمگن جاذب می‌باشد (جدول ۴). تفاوت اصلی دو جاذب در این است که اکسید آهن علاوه بر داشتن ظرفیت جذب تجربی بالا، مقدار K_F بالاتری نیز نشان داد که نشان دهنده تمایل بیشتر این جاذب به جذب در غلظت‌های پایین رنگزا می‌باشد. این موضوع

مقاله پذیرفته شده

برای کاربردهای عملی که در آن رنگزا در مقادیر کم وجود دارد، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. با توجه به این که مقدار ظرفیت جذب تئوری حاصل از مدل لانگمویر ($q_m=135.14 \text{ mg/g}$) اختلاف قابل توجهی با مقدار تجربی جذب ($q_{\text{exp}}=25.36 \text{ mg/g}$) نشان می‌دهد، می‌توان نتیجه گرفت که مدل لانگمویر برازش مناسبی برای توصیف فرآیند جذب این جاذب ندارد. لذا، از تحلیل و تفسیر بیشتر پارامترهای این مدل برای این جاذب صرف نظر شد. در مجموع می‌توان گفت مدل فروندلیچ سازگاری بهتری با داده‌های تجربی برای هر دو جاذب داشته است. در این مدل، فرض بر این است که سطح جاذب دارای توزیع غیر یکنواختی از سایت‌های جذب با انرژی‌های متفاوت است، که با ویژگی‌های سطحی هر دو جاذب به‌ویژه هیدروکسی‌آپاتیت همخوانی دارد. یافته‌های این تحقیق با نتایج مطالعه آکسو^۱ و همکاران (۲۰۱۰) نیز هماهنگ است که در آن مدل فروندلیچ برای جذب رنگ بر روی سطوح ناهمگن مناسب‌تر شناخته شد (۵۱).

بررسی مدل‌های سینتیکی جذب رنگزای ریمازول بلک B روی جاذب‌های اکسید آهن و هیدروکسی‌آپاتیت نشان داد که مدل شبه مرتبه دوم توصیف دقیق‌تری از فرآیند جذب ارائه می‌دهد (شکل ۱۱ جدول ۶). برای هر دو جاذب، مقدار R^2 در مدل شبه مرتبه دوم به مراتب بالاتر و مقادیر خطا (SSE و RMSE) کمتر از مدل شبه مرتبه اول بود. به‌ویژه برای هیدروکسی‌آپاتیت، مقدار R^2 برابر ۱ و RMSE معادل ۰،۰۹ به‌دست آمد که نشان‌دهنده برازش کامل مدل به داده‌های تجربی است. مقادیر ظرفیت جذب (q_e) محاسبه شده توسط مدل شبه مرتبه دوم برای اکسید آهن (11 mg/g) و برای هیدروکسی‌آپاتیت (12.90 mg/g) بسیار نزدیک به مقادیر تجربی (به ترتیب 13.08 mg/g و 12.95) بودند، که دلالت بر برازش دقیق مدل و غالب بودن فرآیند جذب شیمیایی دارد. همچنین، مقدار K_2 برای هیدروکسی‌آپاتیت ($2.33 \text{ g/mg}\cdot\text{min}$) بالاتر از اکسید آهن ($0.45 \text{ g/mg}\cdot\text{min}$) به دست آمد که بیانگر سرعت جذب بالاتر در این جاذب است. این نتایج بیانگر آن است که مکانیسم جذب احتمالاً ماهیت شیمیایی یا شبه‌شیمیایی داشته و با انتقال الکترون یا تبادل یونی بین گروه‌های فعال سطح جاذب و مولکول‌های رنگزا همراه است. این یافته با نتایج مطالعه ال‌ایازی^۲ و همکاران (۲۰۱۴) در مورد جذب رنگزا لوافیکس بلو^۳ با استفاده از خاک رس مطابقت دارد، جایی که آن‌ها نیز بهترین برازش داده‌ها را با مدل شبه مرتبه دوم گزارش کردند (۵۲). جهت مقایسه ظرفیت جذب جاذب‌های مورد آزمایش با سایر پژوهش‌ها جدول ۵ ارائه گردیده است.



شکل ۱۰: نتایج برازش مدل‌های ایزوترم جذب رنگزا ریمازول بلک B (a) مدل لانگمویر اکسید آهن، (b) مدل فروندلیچ اکسید آهن، (c) مدل لانگمویر هیدروکسی‌آپاتیت و (d) مدل فروندلیچ هیدروکسی‌آپاتیت.

Figure 10: Fitting results of adsorption isotherm models for Remazol Black B dye: Langmuir model for iron oxide (a), Freundlich model for iron oxide, (b), Langmuir model for hydroxyapatite (c), and Freundlich model for hydroxyapatite (d).

^۱Aksu

^۲Elayazi

^۳ Lovafix Blue

جدول ۴. پارامترهای مدل‌های ایزوترم جذب رنگزا ریمازول بلک B بر روی جاذب‌ها

Table 4. Parameters of isotherm models for adsorption of Remazol Black B dye on adsorbents

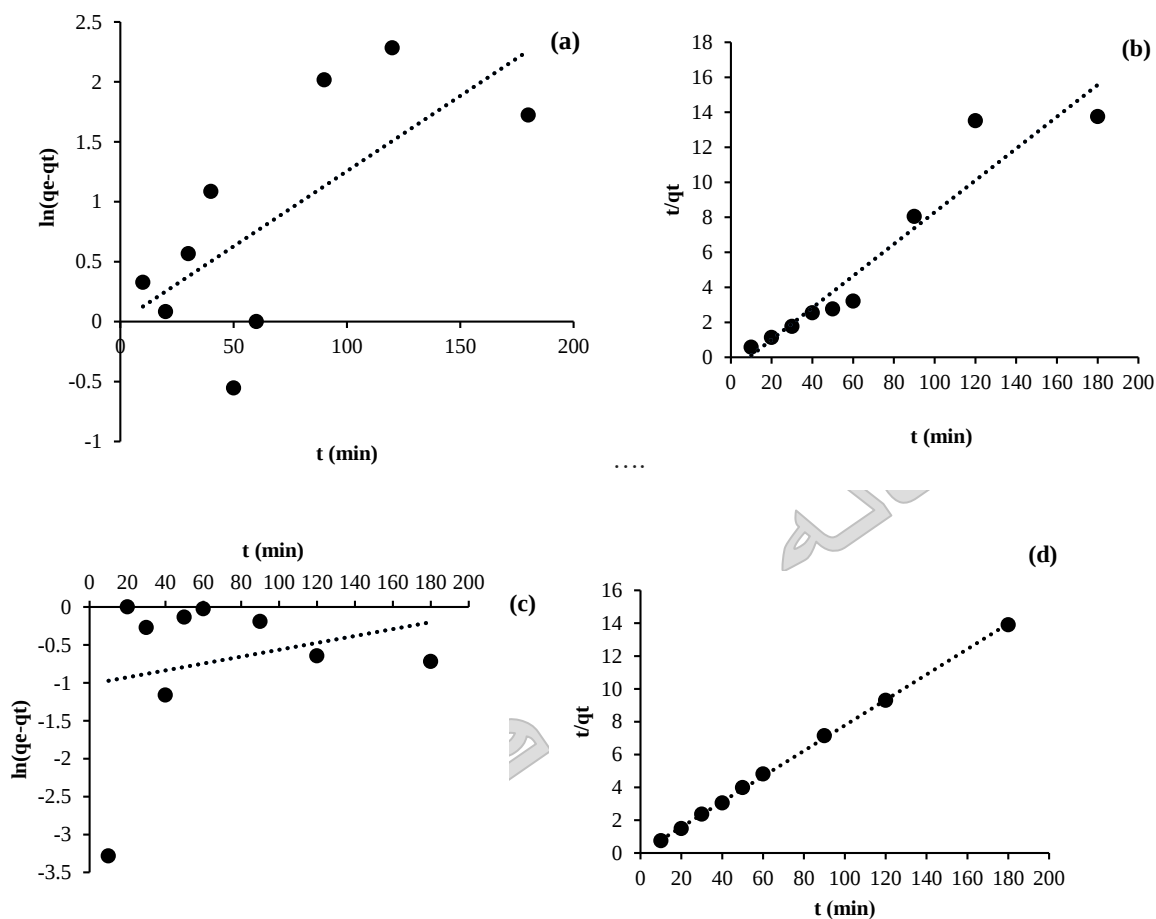
isotherm models											
Adsorbents	Langmuir						Freundlich				
	q exp (mg/g)	q _m (mg/g)	K _L (L/g)	R ²	SSE	RMSE	K _F (mg/g) (L/mg) ^{1/n}	1/n	R ²	SSE	RMSE
Iron oxide	22.46	26.73	0.05	0.95	1.44	1.20	3.76	0.40	0.95	0.14	0.38
Hydroxyapatite	25.36	135.14	0.003	0.34	0.05	0.23	1.29	0.65	0.91	0.02	0.13

برای ارزیابی عملکرد نانو ذرات اکسید آهن و هیدروکسی آپاتیت در حذف رنگزا، ظرفیت جذب آن‌ها با سایر جاذب‌های گزارش شده در مطالعات پیشین مقایسه شد (جدول ۵). بر اساس نتایج به دست آمده، نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت با ظرفیت جذب ۲۵.۳۶ mg/g و نانو اکسید آهن با ظرفیت ۲۲.۴۶ mg/g به مراتب عملکرد بهتری نسبت به بسیاری از جاذب‌های طبیعی یا اصلاح شده مانند پومیس اصلاح شده با اسید سولفوریک (۱۰ mg/g)، پومیس خام (۵.۲۶ mg/g)، باگاس (۷.۵ mg/g) و اکسید روی (۰.۷۷ mg/g) نشان دادند. هرچند نانوکامپوزیت Fe₃O₄@Grانیت با ظرفیت جذب ۲۹.۸۵ mg/g از عملکرد بالاتری برخوردار بود، اما هزینه ساخت و پیچیدگی ترکیب آن ممکن است محدودیت‌هایی در کاربردهای عملی ایجاد کند. همچنین، جاذب‌هایی مانند سلولز باکتریایی (۱۷.۵۱ mg/g) و زئولیت/مس (۰.۴۳ mg/g) نیز عملکرد ضعیف‌تری نسبت به نانو جاذب‌های مورد بررسی در این پژوهش داشتند. این نتایج نشان می‌دهد که نانوذرات اکسید آهن و هیدروکسی آپاتیت، به ویژه به دلیل در دسترس بودن، سازگاری زیستی و راندمان جذب بالا، می‌توانند به عنوان جاذب‌های مؤثر و مقرون به صرفه برای حذف رنگزاهای آنیونی مانند ریمازول بلک B مورد استفاده قرار گیرند.

جدول ۵: مقایسه ظرفیت جذب جاذب‌های مختلف در حذف رنگ.

Table 5: Comparison of the adsorption capacity of different adsorbents in removing dyes.

Dye	Adsorbent	Adsorption Capacity (mg/g)	References
	Acid-modified pumice	10	(53)
	Raw pumice	5.26	(53)
	Bagasse	7.5	(54)
	Zinc oxide (Zno)	0.77	(55)
Remazol Black B	Fe ₃ O ₄ @Granite	29.85	(56)
	Bacterial Cellulose	17.51	(57)
	Cu/zeolite	0.43	(58)
	Iron oxide	22.46	This study
	Hydroxyapatite	25.36	This study



شکل ۱۱: نتایج برازش مدل‌های سینتیکی جذب رنگزا ریمازول بلک B: مدل شبه مرتبه اول برای اکسید آهن، (b) مدل شبه مرتبه دوم برای اکسید آهن، (c) مدل شبه مرتبه اول برای هیدروکسی آپاتیت و (d) مدل شبه مرتبه دوم برای هیدروکسی آپاتیت.

Figure 11: Fitting results of kinetic adsorption models for Remazol Black B dye: pseudo-first-order model for iron oxide (a), pseudo-second-order model for iron oxide (b), pseudo-first-order model for hydroxyapatite (c), and pseudo-second-order model for hydroxyapatite (d).

جدول ۶: پارامترهای مدل‌های سینتیک جذب رنگزا ریمازول بلک B بر روی جاذب‌ها.

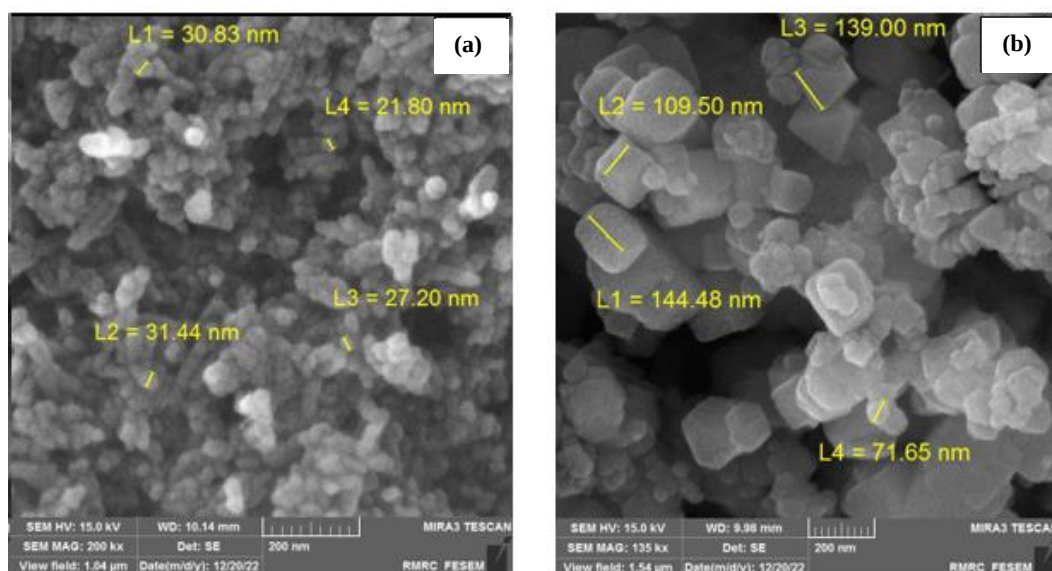
Table 6.: Parameters of kinetic models for adsorption of Remazol Black B dye on adsorbents

kinetic models											
Adsorbents	Pseudo-first-order					Pseudo-Second –order					
	q_e (mg/g)	K_1 (1/min)	R^2	SSE	RMSE	q exp (mg/g)	q_e (mg/g)	K_2 (g /mg·min)	R^2	SSE	RMSE
Iron oxide	1	0.01	0.48	10.1	3.17	13.08	11	0.45	0.91	3.26	1.81
Hydroxyapatite	0.36	0.004	0.12	17.81	4.22	12.95	12.90	2.33	1	0.01	0.09

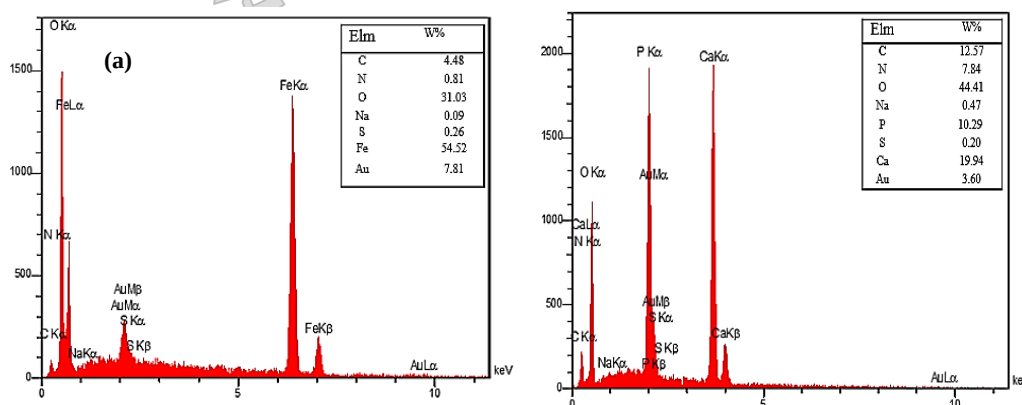
۳-۲-۶ نتایج آنالیز SEM و EDAX نانو جاذب‌ها بعد از جذب رنگزا

نتایج آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی بر روی نانو جاذب‌های اکسید آهن و هیدروکسی آپاتیت بعد از انجام واکنش جذب رنگزا (مرحله همدمای جذب) در شکل ۱۲ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که بعد از اعمال واکنش جذب رنگزا ریمازول بلک B بر روی

نانوجاذب‌ها تغییر چندانی در ساختار و مورفولوژی نانوذرات ایجاد نشده اما متوسط اندازه ذرات تغییر کرده است. به عنوان نمونه اندازه متوسط ذرات در اکسید آهن بعد از جذب رنگزا باعث تغییر تقریباً دو برابری در اندازه نانو ذره شده است و از ۶۸ نانومتر به ۱۰۰ نانومتر رسیده است. این تغییرات می‌تواند دلالت بر جذب سطحی ریمازول بلک B توسط مکان‌های فعال بر روی سطح نانو ذرات و کلوخه شدن داشته باشد. نتایج آنالیز EDAX بر روی نانو جاذب‌های اکسید آهن و هیدروکسی آپاتیت بعد از انجام واکنش جذب رنگزا در مرحله همدمای جذب در شکل‌های ۱۳ آورده شده است. همانطور که از نتایج پیداست عنصری به جز عناصر اصلی نانو جاذب‌ها در آنالیز مشاهده می‌شود که مربوط به عناصر سازنده رنگزاها می‌باشد و تاییدی بر جذب سطحی ریمازول بلک B بر روی سطوح نانو جاذب‌ها می‌باشد.



شکل ۱۲: تصاویر (SEM) نانوجاذب‌ها در ایزوترم بعد از جذب ریمازول بلک B، (a) هیدروکسی آپاتیت و (b) اکسید آهن.
Figure 12: SEM images of nano adsorbents at isotherm stage after Remazol Black B adsorption: (a) hydroxyapatite, and (b) iron oxide.



شکل ۱۳: نتایج آنالیز EDS بعد از جذب ریمازول بلک B (الف اکسید آهن، ب هیدروکسی آپاتیت).
Figure 13: EDS analysis results after Remazol Black B adsorption: a) iron oxide, and b) hydroxyapatite.

۴- نتیجه‌گیری

نتایج این پژوهش نشان داد که نانوذرات اکسید آهن و نانو هیدروکسی آپاتیت جاذب‌های مؤثری برای حذف رنگزای ریمازول بلک B از محلول‌های آبی هستند. در شرایط بهینه، نانو اکسید آهن در pH برابر ۳، دمای ۳۵ °C و زمان تماس ۱۸۰ دقیقه، راندمان جذب ۷۸.۵۰٪ و نانو هیدروکسی آپاتیت در دمای ۱۵ °C و زمان تماس ۲۰ دقیقه، راندمان ۵۳.۷۵٪ را نشان داد. علی‌رغم تفاوت در شرایط بهینه و رفتار ترمودینامیکی (گرماگیر بودن جذب بر روی اکسید آهن و گرمازا بودن جذب بر روی هیدروکسی آپاتیت)، هر دو جاذب در حذف مؤثر رنگزا عملکرد مطلوبی داشتند. برازش داده‌ها با مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم و مدل‌های ایزوترم فروندلیچ برای هر دو جاذب به ترتیب، جذب شیمیایی و ناهمگنی سطوح جاذب را تأیید کرد. و هدف کلی این مطالعه در ارائه بینش‌های جامع و کاربردی جهت توسعه راه‌حل‌های پایدار و کارآمد در تصفیه فاضلاب‌های صنعتی تجلی می‌یابد. این تحقیق نه تنها کارایی این نانوجاذب‌های دوستدار محیط زیست و کم‌هزینه را

اثبات می‌کند، بلکه با تحلیل تطبیقی و جامع رفتار ترمودینامیکی و سینتیکی آن‌ها، به درک عمیق‌تری از مکانیسم‌های جذب دست می‌یابد. از سوی دیگر، اگرچه استفاده از این نانوجاذب‌ها در مقیاس آزمایشگاهی نتایج امیدوارکننده‌ای داشته است، اما پیاده‌سازی آن‌ها در مقیاس صنعتی با چالش‌هایی مانند هزینه تولید، جداسازی مؤثر جاذب، و پایداری عملکرد در سیستم‌های پیوسته مواجه است. با این حال، ویژگی‌هایی نظیر راندمان حذف بالا، سادگی فرآیند، و سازگاری با شرایط مختلف پساب، این مواد را به گزینه‌هایی امی دبخش برای توسعه کاربردهای صنعتی تبدیل می‌کند. برای تحقیقات آتی، پیشنهاد می‌شود مطالعاتی در زمینه بازیافت و احیای جاذب‌ها، ارزیابی عملکرد آن‌ها در مقیاس‌های بزرگ با نمونه‌های واقعی پساب، و توسعه نانوکامپوزیت‌ها یا جاذب‌های هیبریدی برای بهینه‌سازی کارایی و کاهش هزینه‌ها انجام گیرد.

تشکر و قدردانی

این پژوهش در آزمایشگاه پژوهشی شیمی خاک، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه ملایر انجام شده است و از پایان‌نامه کارشناسی ارشد استخراج گردیده است.

تعارض منافع

هیچگونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

۵- منابع

1. Alavi M, Kamarasu P, McClements DJ, Moore MD. Metal and metal oxide-based antiviral nanoparticles: Properties, mechanisms of action, and applications. *Adv Colloid Interface Sci.* 2022;306:102726. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2022.102726>.
2. Lakshmi NJ, Sampathkumar V, Manoj S, Kulanthaivel P, Makhishasooravardhini G, Mahasivasri MV. Review on various technologies for treatment of textile wastewater. In: *International Conference on Eco-friendly Fibers and Polymeric Materials*. Singapore: Springer Nature Singapore; 2024. p. 379–405. <https://doi.org/10.1007/978-981-97-7071-7>.
3. Lemessa F, Simane B, Seyoum A, Gebresenbet G. Assessment of the Impact of Industrial Wastewater on the Water Quality of Rivers around the Bole Lemi Industrial Park (BLIP), Ethiopia. *Sustainability.* 2023;15:4290. <https://doi.org/10.3390/su15054290>.
4. Liu Y, Chen J, Duan D, Zhang Z, Liu C, Cai W, et al. Environmental impacts and biological technologies toward sustainable treatment of textile dyeing wastewater: a review. *Sustainability.* 2024;16(24):10867. <https://doi.org/10.3390/su162410867>.
5. Singh VK, Sett A, Karmakar S. Waste to wealth: Facile activation of red mud waste and insights into industrial reactive dye removal from wastewater. *Chem Eng J.* 2024; 481:148373. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.148373>.
6. Patel D, Singh A, Ambati SR, Singh RS, Sonwani RK. An overview of recent advances in treatment of complex dye-containing wastewater and its techno-economic assessment. *J Environ Manage.* 2024; 370:122804. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.122804>.
7. Kayani KF, Mohammed SJ, Mustafa MS, Aziz SB. Dyes and their toxicity: removal from wastewater using carbon dots/metal oxides as hybrid materials: a review. *Mater Adv.* 2025; 6:5391–5409. <https://doi.org/10.1039/D5MA00572H>.
8. Jeevanantham S, Saravanan A, Hemavathy RV, Kumar PS, Yaashikaa PR, Yuvaraj D. Removal of toxic pollutants from water environment by phytoremediation: A survey on application and future prospects. *Environ Technol Innov.* 2019; 13:264–276. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.12.003>.
9. Gao X, Guo C, Hao J, Zhao Z, Long H, Li M. Adsorption of heavy metal ions by sodium alginate-based adsorbent—A review and new perspectives. *Int J Biol Macromol.* 2020; 164:4423–4434. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.09.221>.
10. Aziz K, Raza N, Kanwal N, Khairi M, Ahmadi Y, Kim KH. Recent advances in nanomaterial-based adsorbents for removal of pharmaceutical pollutants from wastewater. *Mater Horiz.* 2025; 12:6043–6068. <https://doi.org/10.1039/D5MH00627A>.
11. Yang Y, Li X, Wan C, Zhang Z, Cao W, Wang G, et al. A comprehensive review of cellulose nanomaterials for adsorption of wastewater pollutants: focus on dye and heavy metal Cr adsorption and oil/water separation. *Collagen Leather.* 2024;6(1):35. <https://doi.org/10.1186/s42825-024-00179-1>.
12. Khelali A, Benmahdi F, Sahnoun D, Sami K, Haciosmanoğlu GG, Akram S, et al. Removal of AG 25 dye from aqueous solutions and treatment of real tannery wastewater by reusable magnetic iron oxide nanoparticles loaded with pomegranate pomace extract. *Environ Res.* 2025;279(1):121744. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2025.121744>.
13. Aly ST, Saed A, Mahmoud A, Badr M, Garas SS, Yahya S, et al. Preparation of magnetite nanoparticles and their application in the removal of methylene blue dye from wastewater. *Sci Rep.* 2024;14(1):20100. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-69790-w>.
14. Bouzar B, Benzerzour M, Abriak NE. Innovative reuse of mineral waste for treatment of a contaminated soil by fluorine: synthesis of hydroxyapatite (HAP) and chemical performance assessments. *Environ Sci Pollut Res.* 2024;31(36):49267–49284. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-34452-x>.
15. Feng Y, Yang J, Liu W, Yan Y, Wang Y. Hydroxyapatite as a passivator for safe wheat production and its impacts on soil microbial communities in a Cd-contaminated alkaline soil. *J Hazard Mater.* 2021;404:124005. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124005>.
16. Giri SK, Das NN, Pradhan GC. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles using waste iron ore tailings for adsorptive removal of dyes from aqueous solution. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.* 2011;389(1-3):43–49. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.08.042>.

17. Sigma-Aldrich. Reactive Black 5 [Internet]. Darmstadt (Germany): Merck KGaA; [cited 2025 Jul 17]. Available from: <https://www.sigmaaldrich.com/US/en/product/sial/306452>
18. He C, Han FS, Zhang JH, Zhang WX. The $\text{In}_2\text{SeS/gC}_3\text{N}_4$ heterostructure: a new two-dimensional material for photocatalytic water splitting. *J Mater Chem C*. 2020;8(20):6923–6930. <https://doi.org/10.1039/D0TC01545H>
19. Mahdavi S, Mosavi M, Toranjian A. The Efficiency of Congo red Dye Removal Using Inorganic Nano-Adsorbent Beidellite and Organic Graphene. *J Color Sci Technol*. 2024;18(3):235–252. <https://doi.org/10.30509/jcst.2025.167405.1243> [In Persian].
20. Sangoremi A. Adsorption kinetic models and their applications: a critical review. *Int J Res Sci Innov*. 2025;XII:245–258. <https://doi.org/10.51244/IJRSI.2025.120500019>
21. Benmessaoud A, Nibou D, Mekatel EH, Amokrane S. A comparative study of the linear and non-linear methods for determination of the optimum equilibrium isotherm for adsorption of Pb^{2+} ions onto Algerian treated clay. *Iran J Chem Chem Eng*. 2020;39(4):153–171. <https://doi.org/10.30492/ijcce.2019.35116>
22. Chakraborty AR, Toma FTZ, Alam K, Yousuf SB, Hossain KS. Influence of annealing temperature on Fe_2O_3 nanoparticles: synthesis optimization and structural, optical, morphological, and magnetic properties characterization for advanced technological applications. *Heliyon*. 2024;10(21):e40000. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e40000>
23. Talbot D, Queiros Campos J, Checa-Fernandez BL, Marins JA, Lomenech C, Hurel C, et al. Adsorption of organic dyes on magnetic iron oxide nanoparticles. Part I: mechanisms and adsorption-induced nanoparticle agglomeration. *ACS Omega*. 2021;6(29):19086–19098. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c02401>
24. Mobarak MB, Chowdhury F, Ahmed S. Preparation and characterization of highly crystalline hydroxyapatite (HAp) from the scales of an anadromous fish (*Tenualosa ilisha*): a comparative study with the freshwater fish scale (*Labeo rohita*) derived HAp. *RSC Adv*. 2024;14(54):39874–39889. <https://doi.org/10.1039/D4RA06662F>
25. Pai S, Kini MS, Selvaraj R. A review on adsorptive removal of dyes from wastewater by hydroxyapatite nanocomposites. *Environ Sci Pollut Res Int*. 2021;28(10):11835–11849. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07319-9>
26. Santoso UT, Abdullah A, Mujiyanti DR, Ariyani D, Waskito J. Room temperature synthesis of magnetite particles by an oil membrane layer-assisted reverse co-precipitation approach. *Adv Mater Res*. 2021;1162:41–46. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1162.41>
27. Garcia Zamarron DJ, Donohue-Cornejo A, Cuevas-González JC, Espinosa Cristobal LF, Reyes-López SY, Garibay Alvarado JA, et al. Polymer-based hydroxyapatite–silver composite resin with enhanced antibacterial activity for dental applications. *Polymers*. 2024;16(14):2017. <https://doi.org/10.3390/polym16142017>
28. Wang N, Zhu L, Wang D, Wang M, Lin Z, Tang H. Sono-assisted preparation of highly-efficient peroxidase-like Fe_3O_4 magnetic nanoparticles for catalytic removal of organic pollutants with H_2O_2 . *Ultrason Sonochem*. 2010;17(3):526–533. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2009.11.010>
29. Lara-Ochoa S, Ortega-Lara W, Guerrero-Beltrán CE. Hydroxyapatite nanoparticles in drug delivery: physicochemistry and applications. *Pharmaceutics*. 2021;13(10):1642. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics13101642>
30. Zhang J, Lin S, Han M, Su Q, Xia L, Hui Z. Adsorption properties of magnetic magnetite nanoparticle for coexistent Cr(VI) and Cu(II) in mixed solution. *Water*. 2020;12(2):446. <https://doi.org/10.3390/w12020446>
31. Lawtae P, Tangsathitkulchai C. The use of high surface area mesoporous-activated carbon from longan seed biomass for increasing capacity and kinetics of methylene blue adsorption from aqueous solution. *Molecules*. 2021;26(21):6521. <https://doi.org/10.3390/molecules26216521>
32. He Q, Qi J, Liu X, Zhang H, Wang Y, Wang W, et al. Carbon-in-silicate nanohybrid constructed by in situ confined conversion of organics in rectorite for complete removal of dye from water. *Nanomaterials*. 2023;13(19):2627. <https://doi.org/10.3390/nano13192627>
33. Wang W, Lu T, Chen Y, Tian G, Sharma VK, Zhu Y, et al. Mesoporous silicate/carbon composites derived from dye-loaded polygorskite clay waste for efficient removal of organic contaminants. *Sci Total Environ*. 2019;696:133955. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133955>
34. Liu Q, Yang B, Zhang L, Huang R. Adsorption of an anionic azo dye by cross-linked chitosan/bentonite composite. *Int J Biol Macromol*. 2015;72:1129–1135. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.09.065>
35. Vimonses V, Jin B, Chow CW, Saint C. Enhancing removal efficiency of anionic dye by combination and calcination of clay materials and calcium hydroxide. *J Hazard Mater*. 2009;171(1–3):941–947. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.067>
36. Samat JH, Shahri NNM, Abdullah MA, Suhaimi NAA, Padmosoedarso KM, Kusriani E, et al. Adsorption of Acid Blue 25 on agricultural wastes: Efficiency, kinetics, mechanism, and regeneration. *Air Soil Water Res*. 2021;14:11786221211057496. <https://doi.org/10.1177/11786221211057496>
37. El Ghanjaoui M, Soufi A, Kadmi Y, Barka N, Tounsadi H. Sustainable synthesized iron oxide nanoparticles as a highly efficient material for degradation of dyes: characterization and statistical optimization approach. *Chemosphere*. 2025;376:144266. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2025.144266>
38. Kim HJ, Han JW, Yu JH, Kwak J, Son C, Jun BM et al. Hydroxyapatite and magnetic hydroxyapatite biochar from pine nut husks for anionic azo dye adsorption: Performance and reusability assessment. *Appl Surf Sci*. 2025;707:163607. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2025.163607>
39. Celebi M, Söğüt EG. High-efficiency removal of cationic dye and heavy metal ions from aqueous solution using amino-functionalized graphene oxide. *Turk J Chem*. 2022;46(5):1577–1593. <https://doi.org/10.3906/kim-2202-13>
40. Magdy A, Mostafa MR, Moustafa SA, Mohamed GG, Fouad OA. Kinetics and adsorption isotherms studies for the effective removal of Evans blue dye from an aqueous solution utilizing forsterite nanoparticles. *Sci Rep*. 2024;14(1):24392. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-61710-2>
41. Kamranifar MO, Rezaei A, Taheri E, Mengelizadeh N, Pourzamani HR. The removal efficiency of Remazol Black B (RBB) textile dyes by chitosan adsorbent from aqueous solutions. *J Rafsanjan Univ Med Sci*. 2017;15(10):929–942. Available from: <https://journal.rums.ac.ir/article-1-3280-en.html>

42. Cetina M, Mihovilović P, Pešić A, Vojnović B. Influence of ionic strength and temperature on the adsorption of Reactive Black 5 dye by activated carbon: kinetics, mechanisms and thermodynamics. *Molecules*. 2025;30(12):2593. <https://doi.org/10.3390/molecules30122593>
43. Khan S, Malik A. Degradation of Reactive Black 5 dye by a newly isolated bacterium *Pseudomonas entomophila* BS1. *Can J Microbiol*. 2016;62(3):220–232. <https://doi.org/10.1139/cjm-2015-0632>
44. Zamri NII, Zulmajdi SLN, Daud NZA, Mahadi AH, Kusriani E, Usman A. Insight into the adsorption kinetics, mechanism, and thermodynamics of methylene blue from aqueous solution onto pectin-alginate-titania composite microparticles. *SN Appl Sci*. 2021;3:1–16. <https://doi.org/10.1007/s42452-021-04684-6>
45. Wang H, Liu W, Xin J, Zhao S, Jin Y, Lei H. Research progress in starch-based dye adsorbents. *Curr Anal Chem*. 2024;20(1):1–10. <https://doi.org/10.2174/1573411019666240225123456>
46. Khan A, Ju P, Han Z, Ni C. A comprehensive review on adsorptive removal of azo dyes using functional materials. *AQUA-Water Infrastruct Ecosyst Soc*. 2024;73(2):266–285. <https://doi.org/10.2166/aqua.2024.292>
47. Shao Y, Chen C, Wang X, Liu H. A novel hydroxyapatite/graphene oxide composite for efficient adsorption of Congo red dye. *Chem Eng J*. 2012;217:240–247. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.100>
48. Nuñez N, Lima Jr E, Mansilla MV, Goya GF, Gallo-Cordova Á, del Puerto Morales M, Winkler EL. Effect of temperature and copper doping on the heterogeneous Fenton-like activity of $\text{CuFe}_3\text{-xO}_4$ nanoparticles. *Appl Surf Sci*. 2024;656:159655. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.159655>
49. Dadras K, Ashrafi SD, Taghavi K, Jaafari J. Evaluating the efficiency of scallop shell/iron oxide(II) nanocomposite in removal of Direct red 81 dye from aqueous solutions: kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Desalination Water Treat*. 2023;289:238–247. <https://doi.org/10.5004/dwt.2023.29374>
50. Ghaedi M, editor. Adsorption: Fundamental processes and applications. London: Academic Press; 2021.
51. Aksu Z, Akin AB. Comparison of Remazol Black B biosorptive properties of live and treated activated sludge. *Chem Eng J*. 2010;165(1):184–193. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.08.027>
52. Elayazi L, Ellouzi I, Khairat A, El Hajjaji S, Mountacer H. Removal of blue levafix dye from aqueous solution by clays. *J Mater Environ Sci*. 2014;5:2030–2036. Available from: https://www.jmaterenvironsci.com/Document/vol5/vol5_NS1/1-JMES-S1-2014-Elayazi.pdf[jmaterenvironsci.com](https://www.jmaterenvironsci.com)
53. Soleimani H, Sharafi K, Parian JA, Jaafari J, Ebrahimzadeh G. Acidic modification of natural stone for Remazol Black B dye adsorption from aqueous solution—central composite design (CCD) and response surface methodology (RSM). *Heliyon*. 2023;9(4):e14743. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e14743>
54. Ziapour AR, Sefidrooh M, Moadeli MR. Adsorption of Remazol Black B dye from aqueous solution using bagasse. *Prog Color Colorants Coat*. 2016;9(2):99–108. <https://doi.org/10.30509/pccc.2016.75881>
55. Mazumder AZM I, Bikash CR, Rahman MA, Hossain MM. A comparative study for adsorptive removal of Remazol Red R and Remazol Black B from aqueous solution by ZnO . *Dhaka Univ J Sci*. 2018;66(2):121–127. <https://doi.org/10.3329/dujs.v66i2.54555>
56. Topal Canbaz G. Fe_3O_4 @Granite: a novel magnetic adsorbent for dye adsorption. *Processes*. 2023;11(9):2681. <https://doi.org/10.3390/pr11092681>
57. Leal ANR, de Lima ADC, dos Anjos Azevedo MGFA, do Nascimento Santos DKD, Zaidan LEMC, de Lima VF, et al. Removal of Remazol Black B dye using bacterial cellulose as an adsorbent. *Sci Plena*. 2021;17(3):034201. <https://doi.org/10.14808/sci.plena.2021.034201>
58. Lestari DY, Laksono EW, Ikhsan J, Rohaeti E. Modified natural zeolite as adsorbent for Remazol Black B dye: kinetics and equilibrium aspects. *AIP Conf Proc*. 2023;2556(1):040011. <https://doi.org/10.1063/5.0137966>